



TITLE:

放射線照射食品の安全性と検知法(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

古田, 雅一

CITATION:

古田, 雅一. 放射線照射食品の安全性と検知法. 京都大学, 1993, 博士(農学)

ISSUE DATE:

1993-07-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3070403>

RIGHT:

②

放射線照射食品の安全性と検知法

古 田 雅 一

1 9 9 3 年

目 次

	ページ
第1章 緒 論.....	1
第2章 10 MeV電子線照射香辛料中の誘導放射能の評価.....	11
第3章 照射コショウ中におけるH ₂ ガス、COガスの保持.....	38
第4章 放射線照射コショウに保持されたH ₂ ガス、COガスを 指標とする照射の検知法.....	50
第5章 放射線照射されたコショウ以外の香辛料、乾燥食品に 保持されたH ₂ ガス、COガスを指標とする照射の検知法.....	60
第6章 H ₂ ガス、COガスを指標とした照射冷凍食品の検知.....	71
第7章 総 括.....	86
引 用 文 献.....	89
謝 辞.....	94
発表論文リスト.....	95

第1章 緒 論

1・1 食品保存の必要性

「安全で風味豊かな食料がほしいときに食べられる」、すなわち食料の安定供給は人類生存のための必須条件である。人類が日々の食料確保の心配から解放されるきっかけとなったのは、農業の発見であるが、食品保存技術の発見も大きく貢献したことはいうまでもない。現在でも使用されている塩蔵、燻煙、乾燥、発酵、冷凍等の保存法は一万年以上も前の石器時代にすでに考案されており、ナポレオンの遠征のための保存食として発明された食品の瓶詰はのちに缶詰として発展し、近代的な食品保存技術の基礎となった。現在では上に述べた保存技術に加えて凍結乾燥や包装等、食品の保存性を高めるための種々の加工技術が発達し、また殺菌剤、保存剤、燻蒸剤等の化学薬剤が食品の品質保持や保存のために使われている。

このような新しい保存技術のおかげで食料の長距離輸送や国際貿易が可能になり、食料自給率が低いわが国のような先進国においても欲しい食糧はすぐ手に入り、「飽食の時代」といわれるほどである。しかしその反面、地球上の人口の爆発的な増加はとどまるところを知らず、アジア、アフリカの発展途上国のなかには慢性的な食糧不足に悩まされている国もある。過去20年間に、品種改良や灌漑事業の推進、農薬や肥料の投入などで食料増産が図られてきたが、地球の人口が増え続ける限り、農地の拡大は難しく食糧の増産は限界に近づいている（FAO, 1981）。

一方食料不足の原因として収穫後の損耗も無視できない。青果物においては、収穫後も長期間生化学的な代謝が起こっており、そのため果物の熟しすぎや根菜類の発芽が引き起こされる。貯蔵穀物や香辛料には害虫や微生物汚染のはびこる恐れがある。畜産物にはヒトに対する病原菌が含まれていることがあり、食中毒の原因となる。実際、毎年の収穫物のうち4分の1から3分の1が発芽

や害虫による食害や腐敗により失われており、なかでも主食となる穀類の損耗は35%になるといわれている (Pimental, 1989)。

現在、農業や食品加工においてはこのような問題を最小限に抑えるために種々の保存法が用いられている。果物の熟しすぎや根菜類の発芽は、適切な貯蔵温度や貯蔵雰囲気制御したり (Mitchell et al., 1972; Hall, 1973)、マレイン酸ヒドラジド等の化学薬剤を用いることにより抑えることが可能である (緒方 et al., 1957)。香辛料や畜産物に対しては臭化エチレン、臭化メチル、エチレンオキシド等の勳蒸剤処理を行い、殺虫、殺菌が可能である。食品の賞味期間は様々な加工法 (例えば熱処理、缶詰、冷凍) や防腐剤により延長させることができる。しかしこれらの保存法には香りの劣化や栄養価の損失を引き起こす恐れがあり、また大量のエネルギーを必要とするため、発展途上国にとってはかなりの負担になる。さらに最近では勳蒸剤の催奇形性や発ガン性が注目され、食品中の残留による人体への影響が懸念されている (Vajdi and Pereira, 1973; 川島, 1981)。これらの問題点を解決する新しい食品保存法として食品に電離放射線を照射する食品の放射線照射が注目されている。

1・2 食品保存に対する放射線照射の利用

1895年のレントゲンによるエックス線の発見、続く1896年のベクレルによる放射能の発見は、核物理とともに電離放射線の生物影響について広範囲の研究を促した。エックス線やアルファ線、ベータ線、ガンマ線は、分子をイオン化する能力があるために電離放射線と呼ばれる。これらが生物に照射されると生体内の主成分である水分子がイオン化され、染色体やDNAなどの生体物質とラジカル反応を起こし、細胞が死に至る。従って電離放射線を農産物や食品に照射すると、細菌、カビ、酵母のような微生物が死滅するとともに、成熟、発芽、老化等の生物的变化が抑制されることにより、野菜、生鮮果実の保存期間を延長することができる。電離放射線照射は加熱と同じ物理的処理であるにもかかわらず温度上昇が小さいため、従来エチレンオキシドやエチ

レンブロマイドなどの薬剤殺菌に頼っていた香辛料や冷凍食品など加熱できない食品の殺菌も可能である。また残留毒性の心配がないため、薬剤殺菌の有効な代替になり得る。

食品照射に利用可能な電離放射線として、 ^{60}Co および ^{137}Cs のガンマ線、10 MeV以下の電子線、5 MeV以下のエックス線がFAO/IAEA/WHO合同専門家委員会により勧告されている (FAO/IAEA/WHO Expert Committee, 1981) が、そのなかで最も多く利用されているのは食品中での透過力が高い ^{60}Co ガンマ線 (1.13、1.31 MeV) である。 ^{60}Co は天然に存在する安定核種の ^{59}Co に原子炉内で中性子を照射することにより製造されており、世界中で使用されている ^{60}Co の90%以上はカナダのNordion社 (旧AECL) が供給している。わが国において使用されている ^{60}Co はすべて同社製である。 ^{137}Cs は原子炉の廃棄物から得ることができるが、取扱が容易でないためあまり利用されていない。電子線は電子加速装置により軌道電子を加速して得られる。加速装置によって得られる電子線のエネルギーが異なり、ヴァンデグラーフ型電子加速装置、コッククロフトワルトン型電子加速装置によって5 MeV以下の電子線、直線型電子加速装置 (ライナック) によって5~10 MeVの電子線が得られる。電子線はガンマ線に比べて単位時間当りの線量、すなわち線量率が高いため、処理能力が優れているという利点を有するが、ガンマ線に比べて透過力が小さく、厚みのある食品には不向きであるのが欠点である。例えば、10 MeV電子線においても照射可能な最大厚さは4 cm (比重1の食品の場合) であり、その利用は厚さを自由に制御できる粉体、流体、液体状の食品に限られてくる。エックス線は電子加速器装置により得られた加速電子をタングステンやタンタルなどの重金属のターゲットに衝突させて得られる。エックス線は加速電子線と異なり、物質中の透過力は大きい、加速電子がエックス線に変換される際の変換効率が非常に小さいため (約8%)、食品の放射線照射への実用化には遠い。

このような放射線源を用いて目的に応じた処理を行うためにはそれぞれに見合った放射線量を正確に照射することが不可欠である。食品照射に用いられる放射線量は吸収線量で表わされ、その単位はグレイ (Gy) である。1 Gyは1

J/kgであり、物質 1 kg当り 1 Jのエネルギーが吸収されたことを示す。10 kGyは水の温度を 2.4℃上昇させるのに必要な熱量に匹敵する。吸収線量の測定には種々の方法があるが、放射線場の基準測定によく用いられるのは電離箱、熱量計、フリッケ線量計であり、通常の線量のモニターにはPMMA等のプラスチック線量計、またはラジオクロミックフィルム、CTAフィルム等のフィルム線量計が多く用いられている。

このように放射線の線量を変えることにより様々の分野で食品の放射線照射の利用が可能である (Table 1-1)。ジャガイモなどの根菜類の発芽防止や果物の熟度遅延、また殺虫には比較的低線量のガンマ線照射が用いられる。線量を高めれば食品の殺菌が可能である。一般に食品の完全殺菌 (滅菌) には 10 kGy以上の線量が必要である (FAO/IAEA/WHO Expert Committee, 1981)。

Table 1-1 食品照射の利用法 (林、1992)

照射目的	線量範囲 (kGy)
発芽防止	0.03 ~ 0.15
熟度遅延	0.5 ~ 1.5
殺 虫	0.1 ~ 1
腐敗菌の減少 (Radurization)	1 ~ 7
非芽胞生成病原菌の減少 (Radicidation)	1 ~ 7
食品素材の衛生化 (Decontamination)	3 ~ 10
滅 菌 (Radappertization)	20 ~ 25

1・3 食品の放射線照射の安全性

食品照射の安全性については 1970年代にFAO/IAEA/WHO合同専門家委員会を中心に物理、化学、微生物、毒性、栄養等あらゆる方面から検討された。当初は放射線照射により食品中に加熱処理では生じない放射線分解生成物が生じるとの考え方から、これを食品添加物と見なして研究が行われた。しかし、食品および食品成分の放射線化学の研究成果が蓄積されるに従い、放射線分解生成物の量は、60 kGyまでの照射では 1 mg/kg以下であり、生成した化合物の大部分は加熱など他の物理的加工を受けた食品中でも存在することが明らかになった。さらに食品の成分と照射条件が明らかであれば、照射生成物の種類や生成量の推定が可能となり、このような放射線化学的な知見が時間と費用のかかる動物試験を減らす補助手段として毒性評価に利用できることが示された。これらの知見をもとに照射食品の有害性が観察された研究論文を注意深く再検討した結果、有害性はすべて否定された。以上の結果を受けて 1976年には「食品の照射処理は加熱処理と同様な物理的处理である」という勧告が出された。(FAO/IAEA/WHO Expert Committee, 1977)。さらに 1980年には放射線照射食品の毒性学的安全性、微生物学的安全性、栄養学的適格性の3項目を包括した概念である健全性についての結論がまとめられ、「 ^{60}Co 、 ^{137}Cs からのガンマ線、5 MeV以下のエックス線、10 MeV以下の電子線を用いる限り、10 kGy以下の照射ではいかなる食品も毒性を示すことはなく、従って 10 kGy以下の放射線照射を受けた食品については毒性試験は必要がない。さらに、10 kGy以下の放射線照射を受けた食品については特別の栄養学的な問題や微生物学的な問題もない」という安全宣言が採択された (FAO/IAEA/WHO Expert Committee, 1981)。この勧告を受けて、1983年にFAO/WHO食品規格委員会 (FAOとWHOが合同で運営する組織で、食品の加工・処理法、表示等に関する国際規範を作成) は、食品に 10 kGy以下の線量の放射線を適切に照射して国際間で流通させるための基本的な規格として、「照射食品に関する国際一般規格 (案)」と「食品照射実施に関する国際規範 (案)」を作成してWHOおよびFAO

の加盟各国に送付した。国際微生物学連合の国際食品微生物学・衛生学委員会は、1982年にコペンハーゲンで会議を開催し、食品照射の微生物学的安全性を再検討した結果、FAO/IAEA/WHO合同専門家委員会の1980年の結論を是認した。また1986年にはEC委員会においてこの結論が是認され、放射線照射食品の安全性を確認するための動物試験はこれ以上行う必要性がないとの見解が確認された(林、1992)。同時に英国(Advisory committee on irradiated and novel foods, 1986)、米国(Federal Register, 1986)、日本(小林、1982)など各国においても独自の検討が成され、同様な結論が得られている。

1・4 食品の放射線照射に対する消費者の懸念

国際機関における照射食品の安全性の検討が始まった1970年代に食品照射が許可された国は、わが国を始めフランス、イタリア、フィリピン等10カ国に過ぎなかったが、国際機関により食品照射の安全性が認められた1980年代には食品照射を許可する国が増加し、現在までに何らかの食品の放射線照射を許可している国は37カ国に達している(Table 1-2)。現在、23カ国で食品照射が実用化されているが(Table 1-3)、消費者による食品照射の受け入れは思うようには進んでおらず、国家、企業共に実用化の歩みはまだまだ鈍いのが現状である。

これまでに各国で実施された市場試験の結果を見ると、食品衛生に対する消費者の懸念は36%が腐敗と微生物汚染、20%が食品添加物、17%が缶詰と包装、16%が残留農薬となっている。照射食品に対しては、これらの懸念に加えて、安全面では誘導放射能や有害物質生成の可能性、品質面では風味や栄養面、微生物学的安全性が問題視されている(Bruhn and Schutz, 1989)。消費者にとって放射線照射は核兵器や放射能汚染を連想させる否定的なイメージがあり、照射食品も放射能汚染食品と同様に有害であると誤解されがちである。1988年12月、ジュネーブで開催された「照射食品の受容、管理、

Table 1-2 食品照射の許可国と許可品目一覧表(1991年12月現在)
(日本食品照射研究協議会、1992)

品 目	国 名	アルゼンチン	ベラルーシ	ブルガリア	カナダ	中国	チェコスロバキア	デンマーク	フィンランド	フランス	ハンガリー	インド	インドネシア	イスラエル	イタリア	日本	韓国	オランダ	ノルウェー	メキシコ	フィリピン	ポーランド	バキスタン	スペイン	シリア	タイ	南アフリカ	ソ連	イギリス	アメリカ	ウルグアイ	ベトナム	ユーゴスラビア	台湾	
魚		○	○	○	○														○						○	○		○							
エビ		○							○									○	○						○		○								
カエル脚		○																																	
冷凍水産物												○																		○					
家禽肉		○	○	○	○				○	○			○					○							○	○	○	○	○	○	○	○		○	
豚肉																													○	○					
その他の畜肉																												○							
粉末、凍結、液体卵										○											○													○	
粉末チーズ、粉末乳																					○						○								
ソーセージ						○																				○									
馬鈴薯		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
その他のイモ																														○				○	
タマネギ		○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
ニンニク		○	○	○		○				○				○	○	○					○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			○	○	
ジャロット			○								○			○																○				○	
米		○	○		○	○																				○	○		○					○	
小麦、小麦粉		○	○		○	○																				○	○		○	○				○	
トウモロコシ			○																											○				○	
穀類				○						○		○	○								○								○	○				○	
香辛料、香草		○	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
ハーブ類、乾燥出物																												○						○	
豆類、大豆粉末		○	○		○									○							○					○	○	○	○	○				○	
カカオ豆					○									○				○								○	○								
コーヒー豆														○																					
ピーナッツ						○																													
ナッツ類														○													○								
乾燥野菜			○		○				○					○					○	○								○	○	○				○	
生鮮野菜																												○	○	○	○				
パパイヤ		○	○		○																					○	○	○	○	○	○	○	○		
マンゴ		○			○																					○	○	○	○	○	○	○	○		○
バナナ																												○	○	○	○				
イチゴ		○	○	○		○					○			○												○	○	○	○	○	○	○	○		
アボガド																												○	○	○	○				
サクランボ											○																		○	○	○				
リンゴ						○																								○	○	○			
クリ																	○													○	○	○			
ナツメヤシ					○					○																○	○		○	○	○				
その他の果実				○						○	○			○							○						○	○	○	○					○
マッシュルーム						○	○				○			○									○												
病人食										○									○											○					
アラビアガム		○									○																								
酵素製品																					○													○	
魚粉																					○														
ゼラチン、カゼイン											○										○														
色素																					○														

Table 1-3 食品照射を実際に利用している国と食品名(林、1992)

国 名	実施場所(開始年)	食 品 名
アルゼンチン	Buenos Aires (1986)	香辛料、ハウレンソウ、ココア粉末
ベルギー	Flerus (1981)	香辛料、乾燥野菜、冷凍水産物
ブラジル	Sao Paulo (1985)	香辛料、乾燥野菜
カナダ	Lava (1989)	香辛料
チリ	Santiago (1983)	香辛料、乾燥野菜、馬鈴薯、タマネギ、家禽肉
中国	Shanghai (1985)	馬鈴薯、タマネギ、ニンニク
キューバ	Havana (1987)	馬鈴薯、タマネギ、マメ
デンマーク	Riso (1986)	香辛料(輸出用)
フランス	Lyon (1982) Paris (1986) Vannes (1987) Nice (1986) Marseille (1989)	香辛料 香辛料、家禽肉 冷凍脱骨家禽肉 香辛料、香草類 香辛料、香草類
ドイツ	Muenchen (1989)	香辛料(輸出用)
ハンガリー	Budapest (1982)	香辛料、ワイン用コルク、タマネギ
インドネシア	Pasar Jumat (1988)	香辛料
イスラエル	Yavne (1986)	香辛料
日本	士幌 (1972)	馬鈴薯
韓国	Seoul (1985)	香辛料、乾燥野菜
オランダ	Ede (1978)	香辛料、乾燥野菜、冷凍水産物、家禽肉、米、粉末卵
ノルウェー	Kjeller (1982)	香辛料
南アフリカ	Tzaneen (1984) Johannesburg (1981) Pelindaba (1982)	果実、肉、馬鈴薯、タマネギ 香辛料、乾燥野菜、果実 香辛料、馬鈴薯、タマネギ
タイ	Bangkok (1989)	発酵ソーセージ、タマネギ
アメリカ	New Jersey (1984) New York (1984) California (1984) Florida (1992)	香辛料 香辛料 香辛料 果実
(旧)ソ連	Odessa (1983)	小麦
(旧)ユーゴ スラビア	Zagreb (1985) Belgrade (1986)	黒コショウ 香辛料

貿易に関する国際会議」(参加86カ国)(FAO/IAEA/WHO/ITC-GATT・UNCTAD共催)においても「食品照射の正しい理解が得られ、その安全性が消費者に受け入れられることが何より大切であり、そのためには正しい情報の提供が必要である」と結論されている(IAEA, 1989)。

しかしながら、安全性の根拠となる実験データが偏っており、消費者の疑問や批判に答えるのに十分な情報が整備されていないのも事実である。とくに食品の放射線照射における誘導放射能の評価に関しては、理想的な食品モデルを用いた理論計算に基づく評価しかおこなわれておらず、実際の食品に対する誘導放射能の測定データもなかったため、「放射線照射により食品が放射能を帯びないか」という消費者の素朴な懸念にも十分答えられていないのが実状である。また、食品の放射線分解生成物のなかで最も多量に生成するガスについての知見も少ない。さらに放射線照射された食品と非照射の食品を識別するための検知手段が確立していないため、食品が安全な範囲内で照射されていることを流通の段階でチェックすることが不充分であることも食品の放射線照射の信頼性を損なう要因となっている。

1・5 本研究の目的

本研究においては食品照射への需要が最も期待される香辛料と冷凍食品を対象とし、照射食品の誘導放射能についての疑問に答えると同時に放射線分解により生じる H_2 ガス、 CO ガスのコショウ種実中への残存をはじめて見だし、この現象が放射線照射の検知の指標になることを明らかにした。

本論文の第2章においてはコショウを含む数種の香辛料について10 MeV電子線照射により生じる誘導放射能を放射能測定により評価した。第3章においては ^{60}Co ガンマ線照射によりコショウの成分から生じた H_2 ガス、 CO ガスが、長期間種実中に保持されていることについて述べ、さらに第4章以下の各章においてはこの現象がコショウの放射線照射の検知、線量の推定に有効であること(第4章)、この方法が他の香辛料(第5章)や冷凍食品(第6章)にも適

用できることを示した。

第2章 10 MeV電子線照射香辛料中の誘導放射能の評価

2・1 はじめに

食品の放射線照射に関する誤解のうち最も基本的なものは「放射線照射によって食品が放射能を帯びるのではないか？」という懸念である。食品にはもともと天然に存在する自然放射性同位体や核実験など人為的な活動から生じた人工放射性同位体が含まれている。このような自然放射能の他に電離放射線のなかには物質に含まれる元素と核反応を起こし、誘導放射能を生じさせるものもあり、食品照射に用いられるガンマ線や電子線照射により、どれだけ誘導放射能が食品中に生じるのかを考慮する必要がある。

核反応の機構は以下のように考えられている（真田、1984）。放射線のエネルギーが原子核に吸収されると原子核が励起し、ある一定のしきい値を越えると陽子、中性子などの核子を放出して別の原子核に変換する。その際、安定同位体が放射性同位体に変化すると誘導放射能の原因となる。FAO/IAEA/WHO合同専門家委員会が勧告している食品照射用の放射線のうち最高のエネルギーを有する10 MeV電子線を照射すると、入射電子が食品の構成元素の原子核のクーロン場の影響を受け、制動放射が起こる。その結果、10 MeVを最高値として低エネルギー側に連続分布する光子が生じる。これが食品中の元素と光核反応を起こす場合がある。10 MeV以下のエネルギー範囲で食品中に生じる可能性の高い光核反応は (γ, n) 反応であるが、 (γ, n) 反応により生じる中性子による (n, γ) 反応も無視できない。 ^{60}Co (1.13 MeV、1.31 MeV) や ^{137}Cs (0.662 MeV) のガンマ線の場合はエネルギーが低いため誘導放射能生成の確率は10 MeV電子線に比べ低くなる。1 MeV付近のエネルギー範囲で問題となるのは (γ, γ') 反応のみである。10 MeV以下の放射線による光核反応は少なく、そのほとんどは食品の場合、含量が比較的低い重い元素と

の核反応である。Rogersは ^{60}Co ガンマ線、5～15 MeVの電子線とエックス線を食品に照射した場合の誘導放射能について、 (γ, p) 、 (γ, n) 、 (n, γ) 反応を対象として理想的な元素組成を持つ食品モデルにあてはめて理論計算を行なった。その結果、5 MeVまでのエックス線、7 MeVまでの電子線については誘導放射能が無視できるという結論を得た(Rogers, 1964)。さらにBeckerは電子線について計算をおこない、10 MeV電子線照射においては誘導放射能は無視できると予測した(Becker, 1977)。以上の結果を総合した結果、「食品照射に用いられる ^{60}Co 、 ^{137}Cs のガンマ線、10 MeVまでの電子線、5 MeVまでのエックス線のエネルギー範囲では誘導放射能は生じない。」という結論が得られた(FAO/IAEA/WHO Expert Committee, 1981)。また最近では、LeboutetとAucouturierが (γ, n) 、 (n, γ) 反応についてさらに検討を加え、電子線10 kGy照射においては10～11 MeVの範囲で生じる誘導放射能は自然放射能のレベルの数%であり、数日以内に消滅すること、エックス線については3 MeVエックス線を10 kGy照射した場合に同等の誘導放射能が生じるという計算結果が得られている(Leboutet and Aucouturier, 1985)。

この結論は専門家には常識として受け入れられているが、消費者にとっては複雑な理論計算は馴染みが薄く、これだけで納得させるのは困難である。さらに個々の食品の元素組成は理論計算に用いられた食品モデルとは当然異なるものであり、この計算結果をそのまますべての食品に当てはめるのは危険である。従って、このような理論計算の過程を分かりやすく解説するだけではなく、照射された食品に対して実際に放射能測定を行ない、誘導放射能が検出されるかどうかを検討する必要がある。

香辛料の殺菌には香味等の劣化を招く加熱殺菌は不适当であり、毒性や発ガンの恐れがあるエチレンオキシド燻蒸が用いられてきた。したがって放射線照射の導入が最も期待されているのは香辛料である。最近では米国をはじめ、香辛料の照射が法的に許可されている国は25カ国にのぼり(Table 1-2)、米国、オランダを含む15カ国ですでに実用化されている(Table 1-3)。

最近、実際に照射された肉類や穀類について、誘導放射能の理論的検討や測

定データが報告されるようになったが(Miller and Jensen, 1987; Wakeford et al., 1991; Findlay et al., 1992)、香辛料について専門外の人々にも理解できる系統だった誘導放射能の測定データは全くない。そこで上述の線源のなかで最高のエネルギーを持ち、光核反応を起こす確率の高い10 MeV電子線を選び、一般の理解を得やすい誘導放射能の評価法を確立するためのモデル系として国際的によく流通している香辛料から数種を選び、元素組成から生じる可能性のある (γ, n) 反応から生成核種が放射性のものをリストアップし、実際に放射能を測定することによりその量的な評価を試みた。

2・2 実験方法

2・2・1 実験材料

殺菌処理されていない黒コショウ、白コショウ(マレーシア連邦、サラワク産、水分含量9.8%)、赤トウガラシ(中国産、水分含量8.9%)、ジンジャー(中国産、水分含量13.6%)、ターメリック(インド産、水分含量15.8%)の種実と粉末を用いた。

2・2・2 試料の元素組成

10 MeV電子線照射により試料中に生ずる恐れのある核反応を調査するために中性子放射化分析法を用いて試料の構成元素の種類と量を調べた。長寿命の放射能の分析には立教大学の原子炉を用い、粉末試料50 mgを中性子束密度 $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ で15時間照射し、4日後に放射能を測定した。短寿命の放射能の分析には武蔵工大の原子炉を用い、粉末試料10 mgを同じ中性子束密度で1分間照射し、直後に放射能を測定した。元素の存在量は、同じ条件で中性子照射を行った標準試料の放射能と比較することにより求めた(Table 2-1)。

Table 2-1 Elemental composition of pepper measured with neutron activation analysis

Element	Content (ppm) (error, %)	
	Black pepper	White pepper
Na	5.7×10 (4)	1.4×10 (10)
Al	8.4×10 (13)	5.8×10 (8)
S	$< 8.0 \times 10^3$	$< 2.0 \times 10$
Cl	1.6×10^3 (5)	3.6×10 (17)
K	1.2×10^4 (3)	5.9×10^2 (10)
Ca	3.4×10^3 (7)	1.3×10^3 (7)
Sc	1.7×10^{-2} (4)	8.2×10^{-3} (7)
Ti	$< 3.0 \times 10$	$< 1.0 \times 10$
V	2×10^{-1} (40)	1×10^{-1} (40)
Cr	3.4×10^{-1} (25)	9.0×10^{-1} (11)
Mn	4.0×10 (23)	4.0×10 (21)
Fe	7.1×10 (7)	6.7×10 (6)
Co	5.2×10^{-2} (8)	3.2×10^{-2} (11)
Ni	1 (32)	4×10^{-1} (40)
Cu	$< 1.0 \times 10$	8 (40)
Zn	1.2×10 (5)	1.0×10 (4)
As	$< 3 \times 10^{-2}$	$< 3.0 \times 10^{-2}$
Se	$< 5 \times 10^{-2}$	$< 5.0 \times 10^{-2}$
Br	1.3×10 (3)	8.9×10^{-1} (3)
Rb	1.5×10 (3)	9.3×10^{-1} (12)
Mo	2.0×10^{-1} (29)	3.4×10^{-1} (14)
Ag	$< 3.0 \times 10^{-2}$	$< 3.0 \times 10^{-2}$
Cd	$< 2.0 \times 10^{-1}$	$< 1.0 \times 10^{-1}$
Sn	< 3	< 1
Sb	6×10^{-3} (40)	1.1×10^{-3} (21)
I	$< 6 \times 10^{-1}$	$< 7 \times 10^{-1}$
Cs	7.4×10^{-2} (8)	1×10^{-2} (40)
Ba	2.1×10 (11)	1.4×10 (14)
La	6.0×10^{-2} (15)	3.2×10^{-2} (19)
Ce	7×10^{-2} (40)	$< 5 \times 10^{-2}$
Sm	9.5×10^{-3} (8)	3.4×10^{-3} (19)
Eu	$< 1 \times 10^{-3}$	6×10^{-4} (40)
Yb	$< 1 \times 10^{-2}$	$< 1 \times 10^{-2}$
Lu	$< 3 \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-3}$
Hf	$< 1 \times 10^{-2}$	$< 9 \times 10^{-3}$
Ta	3×10^{-3} (40)	2×10^{-3} (40)
W	$< 6 \times 10^{-2}$	$< 3 \times 10^{-2}$
Hg	2×10^{-2} (40)	$< 2 \times 10^{-2}$
Th	5.4×10^{-2} (9)	2×10^{-2} (40)
U	$< 2 \times 10^{-2}$	$< 1 \times 10^{-2}$
Total	1.9×10^4	2.1×10^3

2.2.3 核反応の調査

試料として用いた香辛料の構成元素について10 MeVよりも低いしきい値をもち、しかも生成する娘核種が放射性である(γ 、 n)反応を文献(Ashbby and Catron, 1959; Koch and Eisenhower, 1967)によりリストアップした(Table 2-2)。

2.2.4 10 MeV電子線照射

ガンマ線の測定の場合は実験に用いた香辛料の種実をそれぞれビニール袋(15 cm × 20 cm)に厚さが20 mm以下になるようにして入れ、照射試料とした。ベータ線測定の場合は粉碎試料1gを薬包紙に包み、照射試料とした。これに直線型電子加速器(Linac)(米国High Voltage社製)の10 MeV電子線を、平均電流30~50 μ A、ピーク電流200~300 mA、パルス幅4 μ sec、繰り返し数60~65 Hzの条件で照射した(Okabe, et al., 1962)。線量についてはより確実な安全性評価を行うために前述の合同委員会の勧告値10 kGyの10倍量、すなわち100 kGyまで照射した。線量は平均電流値と電子のエネルギー吸収係数から計算により求め、ラジオクロミックフィルム(Far West, FWT60-00)によりモニターした。

2.2.5 誘導放射能の測定

2.2.5.1 ガンマ線、ベータ線の全放射能の測定

照射直後のコショウ種実25gについて、ガンマ線はNaIシンチレーションカウンタにより測定した。ベータ線は2 π ガスフローカウンタ(アロカLBC-451、酸化ウランによる検出限界 7.0×10^{-2} Bq)を用い、コショウの粉碎試料0.2gをエタノールを用いて試料皿(20 mm ϕ)上に均一に広げ、測定した。

Table 2-2 List of nuclides with photoneutron thresholds below 10 MeV

Stable nuclide (%abundance)	Threshold energy(MeV)	Radionuclide from (γ, n) reaction	Half-life	Type of decay (%abundance)	Major radiation approximate energy(MeV) and intensity		
					α	β	γ
^{36}S (0.0136%)	9.9	^{35}S	87.9d	β^-	0.167		no γ
^{50}V (0.24%)	9.3	^{49}V	330d	E C			no γ
^{64}Ni (1.08%)	9.7	^{63}Ni	92y	β^-	0.067		no γ
^{65}Cu (30.91%)	9.9	^{64}Cu	12.80h	β^- (38%) β^+ (19%) E C(43%)	0.571 0.657		1.34 no γ
^{70}Zn (0.62%)	9.2	^{69}Zn	57m	β^-	0.897		0.439
^{110}Cd (12.39%)	9.6	^{109}Cd	13.8h	I T			0.0880
^{112}Cd (24.07%)	9.5	^{111}Cd	435d	E C			(^{109}mCd) 0.150 0.246
^{114}Cd (28.86%)	9.0	^{113}Cd	48.6m	I T			0.265
^{116}Cd (7.58%)	8.7	^{115}Cd	14y	β^- (99%) I T(week)	0.58		(~0.1%) 0.0353 0.232 0.86 0.261 0.267 0.58(42%) 0.336 0.493 0.528
		^{115}Cd	2.21d	β^-	1.11(58%) 0.86 0.58(42%)		0.106 0.158 0.336 0.485 0.493 0.934 1.133 1.291 1.419 1.450 0.255(1.9%)
		^{115}Cd	43d	β^-	1.62(97%) 0.68(1.6%)		0.336 0.485 0.493 0.934 1.133 1.291 1.419 1.450 0.255(1.9%)
^{114}Sn (0.67%)	9.8	^{113}Sn	115.1d	E C			0.255(1.9%)
^{124}Sn (5.8%)	8.4	^{123}Sn	40.08m	β^-	1.26(99.94%)		0.1600 (85.5%)
		^{123}Sn	129.2d	β^-	0.32(0.60%) 1.42(99.4%)		0.031 0.60
^{123}Sb (42.7%)	9.0	^{122}Sb	2.68d	β^-	0.274(5%) 1.42(67%) 1.98(26%)		0.564(70%) 1.257(0.81%) 0.693(3.8%) 0.141(0.79%) 0.0355(6.7%)
^{127}I (100%)	9.3	^{126}I	130d	E C			0.0355(6.7%)
^{133}Cs (100%)	9.1	^{132}Cs	6.47d	E C 98% β^+ β^-	0.668(97%) 0.403(弱) 0.810(2%)		0.465(1.9%)

Table 2-2 continued

^{136}Ba (7.85%)	9.2	$^{135\text{m}}\text{Ba}$	28.7h	I T			0.2682(16%)
^{138}Ba (71.9%)	8.7	$^{137\text{m}}\text{Ba}$	2.552m	I T			0.662
^{200}Hg (23.13%)	8.1	$^{199\text{m}}\text{Hg}$	44m	I T			0.158 0.370
^{204}Hg (6.85%)	7.4	^{203}Hg	46.9d	β^-		0.212	0.27915
^{206}Pb (25.2%)	8.0	^{205}Pb	3.0 $\times 10^7\text{y}$	E C			
^{208}Pb	7.4	^{207}Pb	0.8s	I T			0.5697 1.064

2.2.5.2 ガンマ線スペクトルの測定

照射直後の試料を直径9 cm、高さ10 cmの円筒型のプラスチック容器に隙間のないように詰めたのち、20 cm厚みの鉄室(表面を3 cm厚みの鉛、ポリ塩化ビニルで被覆、内容積45 cm \times 45 cm \times 110 cm)(Fujita and Mamuro, 1969) 内に入れ、リチウムドリフトゲルマニウム検出器(Ortec社製、体積65 cc、分解能1.80 keV at ^{60}Co 1.33 MeV)を用いてガンマ線を測定し、4000チャンネル波高分析器(Nuclear data 社製 Model、ND-66)でガンマ線スペクトルを得た。各エネルギーにおける放射能の検出効率、検出器の計数効率に、試料の幾何学的効率0.5%を乗じて求めた。検出器の計数効率は標準線源(Amersham, code, QCD.1)を用いて求め、試料の幾何学的効率は、試料中の ^{40}K の存在量と計数値より求めた。

2.2.5.3 構成元素を添加した場合の検討

2.2.1で調べた構成元素の中からCu、Zn、Cd、Sn、Sb、Cs、Baを選び、Cs、Ba以外は硫化物、CsはCsCl、BaはBaSO₄として、天然の試料の10⁶倍の含量となるように黒コショウ、白コショウの粉末それぞれ18 gに上述の化合物を4.5 gずつ加えて測定試料とし、2.2.4と同じ条件で10 MeV電子線100 kGyを照射したのちガンマ線スペクトルの測定を行なった。

2・3 結 果

2・3・1 コショウについての誘導放射能評価

2・3・1・1 黒コショウ、白コショウの元素組成及び10 MeV電子線照射により起こり得る核反応

黒コショウ、白コショウの構成元素のうち、放射化分析法により分析可能な40種類の元素について含有量をTable 2-1に示す。両者とも存在する元素の種類には差はなかったが、黒コショウのカリウムの含有量は白コショウの20倍であった。

つぎにおおのの元素について、生ずる可能性のある(γ 、n)反応について調査し、生成核種が放射性核種であるもの23種の核反応をリストアップした。Table 2-2に結果を示す。

2・3・1・2 10 MeV電子線照射黒コショウ、白コショウのガンマ線測定

Table 2-2でリストアップされた放射線核種のうち、19種の核種がガンマ線を放出する。そこで実際に10 MeV電子線を照射した試料の放射能を計測し、これらの核種由来のガンマ線が検出されるかどうかを非照射の試料と比較した。

まずガンマ線の全放射能をNaIシンチレーションカウンターを用い、照射直後および非照射の試料についてそれぞれ80分ずつ3回計測したが、照射試料と非照射試料の計数値(cpm)に有意な差は見いだせなかった(Table 2-3)。そこで放射性核種の同定が可能なガンマ線スペクトル測定をおこなった。低バックグラウンドの鉄室内で検出される放射能のピークはすべてウラン系列、トリウム系列、アクチニウム系列に属する核種と ^{40}K 由来の自然放射能、および陽電子消滅により生じるガンマ線(0.51 MeV)であった(Fig. 2-1)。非照射コショウの測定(236 ksec)においてもこれらのピークが現われた

(Fig. 2-1)。10 MeV電子線照射試料のガンマ線スペクトルに現われたピークも非照射試料と同一であり、Table 2-2にリストアップされた核種のガンマ

Table 2-3 Total gamma measurement of peppers

Sample	10 MeV electron	Radioactivity(cpm)			
		1	2	3	Mean value*
Black pepper	irradiated	157.4	157.3	153.7	155.6 \pm 1.8
	non-irradiated	155.9	155.2	155.1	155.5 \pm 0.3
White pepper	irradiated	154.6	158.7	156.7	156.7 \pm 1.7
	non-irradiated	152.0	154.1	154.8	153.6 \pm 1.2

* All uncertainty statements made refer to 67% confidence level.

線に相当するピークは検出されなかった(Fig. 2-2、Fig. 2-3)。ガンマ線スペクトルにおいて、黒コショウの ^{40}K のピークが白コショウのそれよりはるかに高いのは、両者のカリウム含量の差(黒コショウ: 1.2×10^4 ppm、白コショウ: 5.9×10^2 ppm)を反映していると考えられる。またウラン系列に属する核種のピークの高さが照射試料と非照射試料とで異なるのは、ウラン系列に属する気体核種のラドン(^{222}Rn)の鉄室内の濃度の変動に起因すると考えられる。

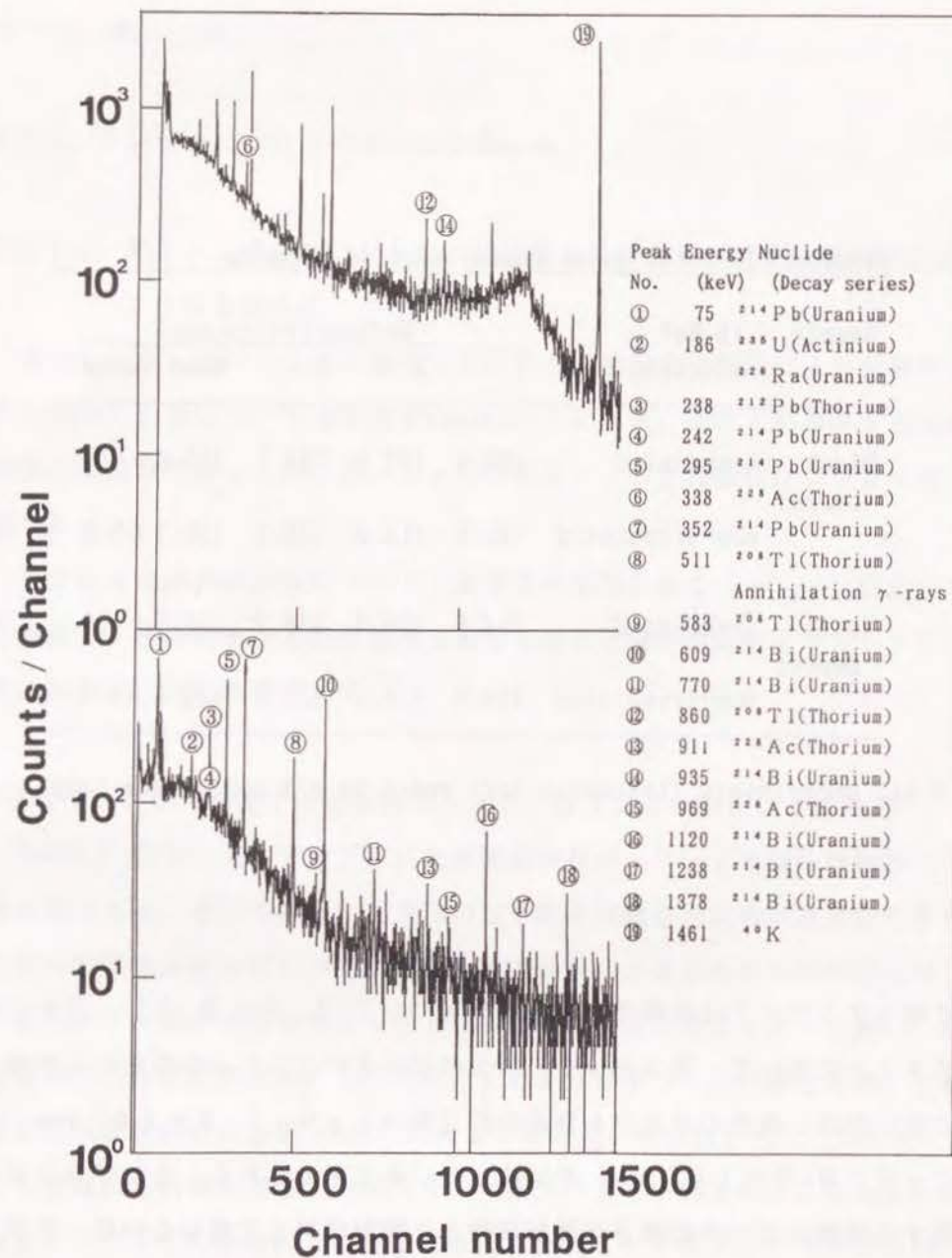


Fig. 2-1 γ -ray spectra of background and non-irradiated black pepper in the iron shield. Identified natural isotopes from γ -ray energy of major photopeaks are listed in the figure.

Upper: Non-irradiated black pepper measured for 236 ksec.

Lower: Background measured for 56 ksec.

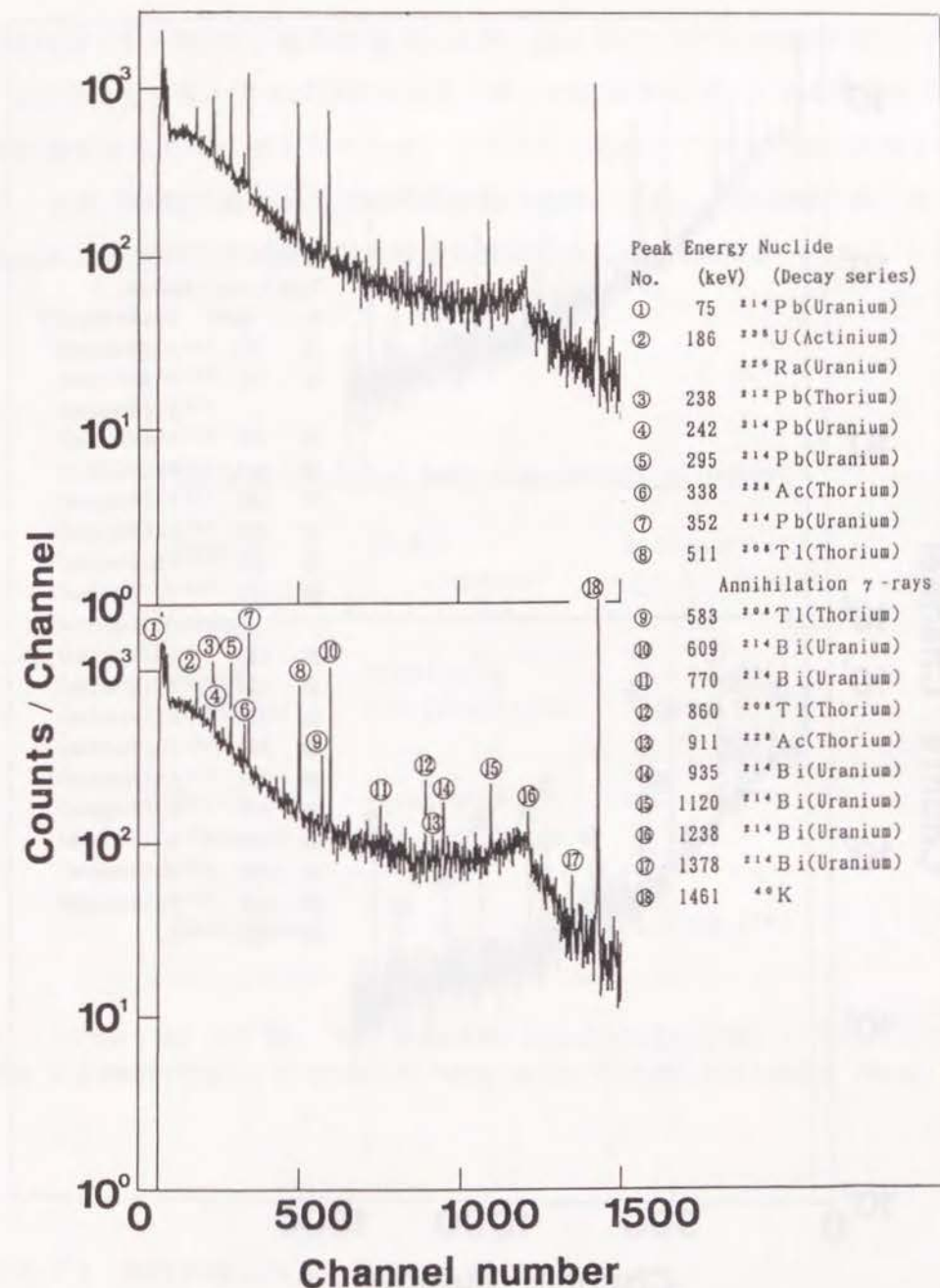


Fig. 2-2 γ -ray spectra of 10 MeV electron-irradiated black pepper measured for indicated times just after irradiation. Identified natural isotopes from γ -ray energy of major photopeaks are listed in the figure.

Upper: 100 kGy-irradiated measured for 259 ksec.

Lower: Non-irradiated measured for 236 ksec

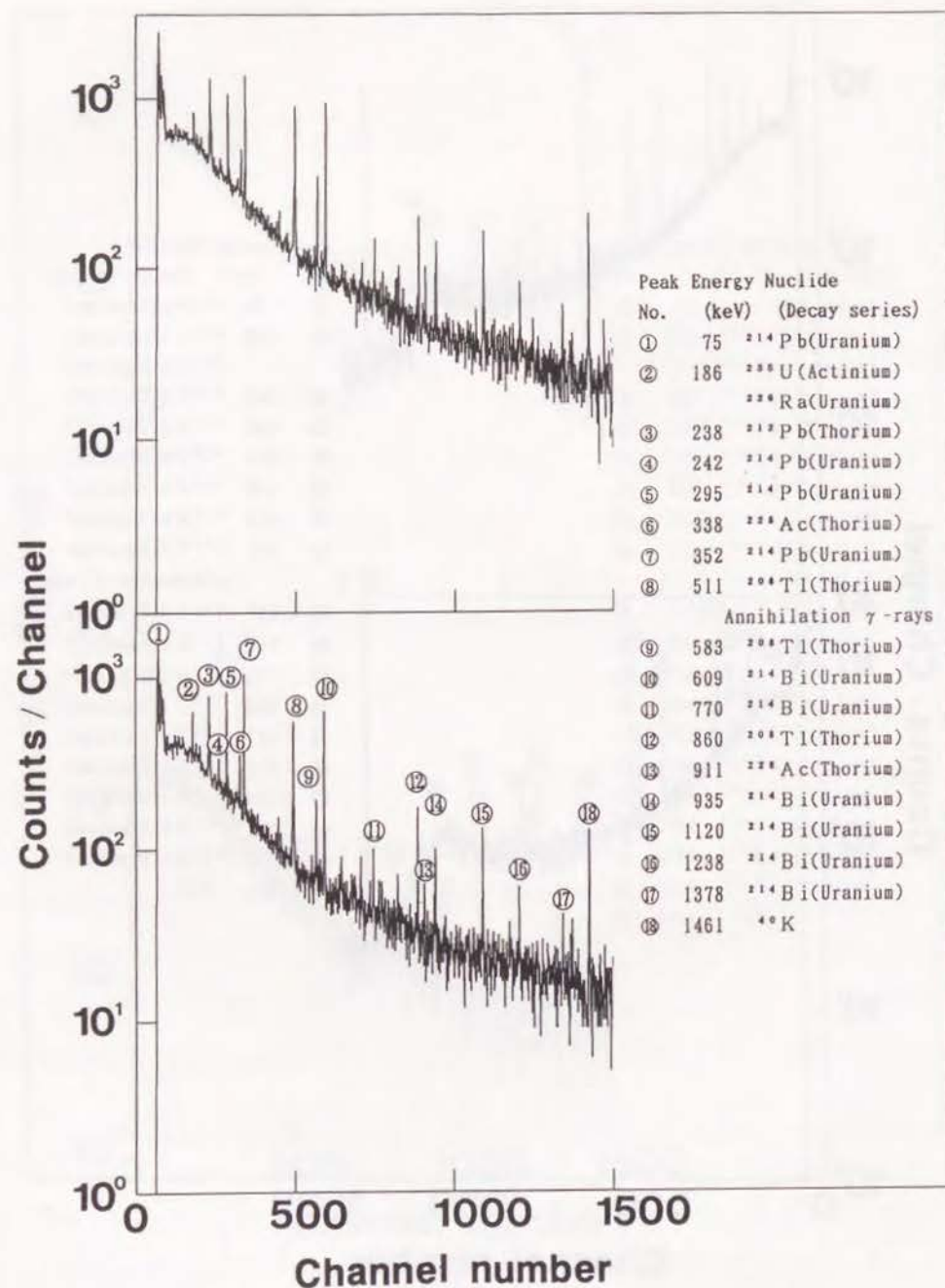


Fig. 2-3 γ -ray spectra of 10 MeV electron-irradiated white pepper measured for indicated times just after irradiation. Identified natural isotopes from γ -ray energy of major photopeaks are listed in the figure.

Upper: 100 kGy-irradiated measured for 259 ksec.

Lower: Non-irradiated measured for 173 ksec.

2.3.1.3 10 MeV電子線照射黒コショウ、白コショウのベータ線測定

2.3.1.1でリストアップされたうち、ガンマ線以外にベータ線を放出する放射性核種があるため、 2π ガスフローカウンターを用いてベータ線の計測を行った。10 MeV電子線100 kGy照射直後の試料につき、30分間計測したが、得られた計数値は非照射試料と有意な差はなかった (Table 2-4)。

Table 2-4 Total beta measurement of pepper

Sample	10 MeV electron*	Radioactivity (cpm)**
Black pepper	irradiated	$3.4 \pm 0.5^{***}$
	non-irradiated	$2.8 \pm 0.4^{***}$
White pepper	irradiated	$1.4 \pm 0.3^{***}$
	non-irradiated	$1.2 \pm 0.3^{***}$
Background		$1.2 \pm 0.4^{***}$

* Irradiated 100 kGy. ** Measured immediately after irradiation.

*** All uncertainty statements made refer to 67% confidence level.

2.3.1.4 試料の構成元素を添加した場合の検討

これまでの検討の結果、10 MeV電子線を照射したコショウに自然放射能以外の放射能は検出されなかったが、(γ , n) 反応がわずかでも起こっていれば、生成した放射性核種による誘導放射能は用いた測定器の検出限界値 (

Table 2-5) 以下であっても試料に構成元素を添加して照射することにより検

出できる可能性がある。これを確かめるためにTable 2-2 にリストアップされた (γ 、n) 反応の娘核種のうち、半減期が7日以内のガンマ線放出核種 (^{64}Cu 、 ^{69}Zn 、 $^{111\text{m}}\text{Cd}$ 、 ^{122}Sb 、 ^{132}Cs 、 $^{123\text{m}}\text{Sn}$ 、 $^{137\text{m}}\text{Ba}$) に注目し、これらの親核種を含む硫化物 (Clは塩化物、Baは硫酸化物) を黒コショウと白コショウの粉末にそれぞれ加え、10 MeV電子線を照射した。

Table 2-5 Detection limits of radioactivity measurement for radionuclides listed in Table 2-2 by γ -ray spectrometry.

Nuclide	Half life	γ energy(MeV)	Detection limit of count(n=3 σ)	Detection efficiency (%)	Detection limit of radioactivity (Bq)
^{64}Cu	12.8 h	1.34(0.48)	46	0.44	34
$^{69\text{m}}\text{Zn}$	13.8 h	0.439(100)	101	1.6	9.4×10^{-2}
$^{111\text{m}}\text{Cd}$	48.6 m	0.246(94)	157	3.0	1.3
$^{113\text{m}}\text{Cd}$	14 y	0.265(0.1)	148	2.8	20
^{115}Cd	2.21 d	0.528(27.5)	84	1.2	1.5×10^{-1}
$^{115\text{m}}\text{Cd}$	43 d	0.934(1.9)	64	0.88	1.5
^{113}Sn	115.1 d	0.392(64.2)	112	1.8	3.8×10^{-2}
^{122}Sb	2.68 d	0.564(70)	82	1.2	5.5×10^{-2}
^{132}Cs	6.47 d	0.668(97)	75	0.96	3.7×10^{-2}
$^{135\text{m}}\text{Ba}$	28.7 h	0.268(16)	154	2.8	2.9×10^{-1}
$^{199\text{m}}\text{Hg}$	44 m	0.158(58.4)	167	5.2	1.4
^{203}Hg	46.9 d	0.279(81.5)	132	2.7	2.4×10^{-2}
^{208}Pb	0.8 s	1.064(90)	58	0.56	9920

照射直後の黒コショウのガンマ線スペクトルの測定 (0.6 ksec) により、 $^{111\text{m}}\text{Cd}$ 、 ^{122}Sb 、 ^{132}Cs 、 $^{123\text{m}}\text{Sn}$ 、 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ のピークが現れた。引続き白コショウの測定をおこなったところ、黒コショウと同様に $^{111\text{m}}\text{Cd}$ 、 ^{122}Sb 、 ^{132}Cs 、 $^{123\text{m}}\text{Sn}$ のピークが現れたが、半減期が最も短い $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (T = 2.552 m) のピークはすでに検出限界以下に減衰していた (Fig. 2-4)。5日後に再測定 (7.2 ksec) したところ、黒コショウ、白コショウとも ^{122}Sb 、 ^{132}Cs の放射能はそれぞれの半減期にしたがって減衰し、他の核種は検出限界以下に減衰した (Table 2-6)。

Table 2-6 Decrease of induced radioactivities in 100 kGy-irradiated metal-added pepper after 5-day storage

(γ , n) product	Half life	Pepper Black/White	Radioactivity(Bq/g) after	
			0 days	5 days
$^{111\text{m}}\text{Cd}$	48.6 m	Black	1.2×10	ND
		White	7.2	ND
$^{123\text{m}}\text{Sn}$	40.08 m	Black	9.2	ND
		White	5.7	ND
^{122}Sb	2.68 d	Black	2.0×10^{-1}	6.5×10^{-2}
		White	2.1×10^{-1}	6.5×10^{-2}
$^{137\text{m}}\text{Ba}$	2.552 m	Black	2.2	ND
		White	ND	ND
^{132}Cs	6.47 d	Black	1.6×10^{-1}	8.8×10^{-2}
		White	1.2×10^{-1}	7.7×10^{-2}

ND: Not detected.

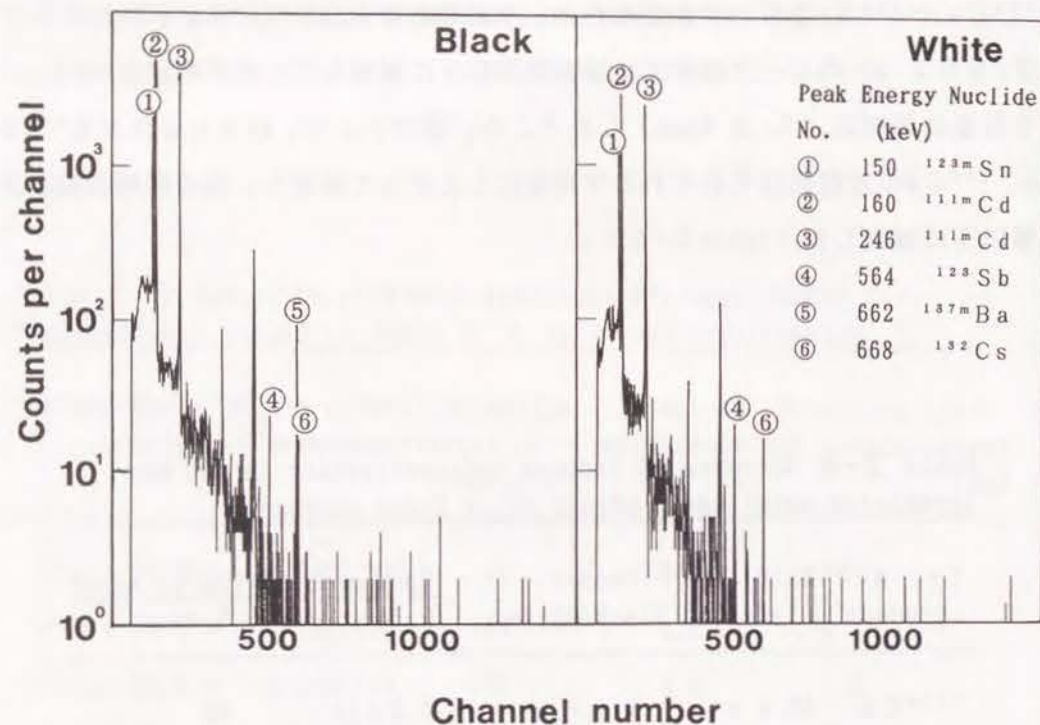


Fig. 2-4 γ -ray spectra of the spiked samples containing CuS, ZnS, CdS, SnS, Sb_2S_3 , CsCl and BaSO_4 measured for 0.6 ksec just after 10 MeV electron-irradiation. The listed compounds, 4.5 g each were added to 18 g of the pepper.

Right: White pepper, 100 kGy-irradiated.

Left: Black pepper, 100 kGy-irradiated.

Induced radionuclides are listed in the figure.

2.3.2 他の香辛料についての検討

黒コショウ、白コショウに10 MeV電子線を100 kGy照射した場合には、構成元素を添加した場合を除き、誘導放射能は検出されなかった。そこで、コショウで得られた結論が他の香辛料にも適用できるかどうかを検討した。赤トウガラシ、ジンジャー、ターメリックの構成元素の一部について元素分析と中性子放射化分析法を用いて含有量を調べた (Table 2-7)。三者の元素含有量に顕著な差はみられず、コショウの場合と似かよっていた。このことはコショウについてリストアップした放射性核種がそのまま他の試料にもあてはまることを示している。

10 MeV電子線を照射した試料と非照射の試料について、ガンマ線スペクトルを測定した結果をFig. 2-5、Fig. 2-6、Fig. 2-7に示す。ガンマ線スペクトルに現れたピークは、コショウの場合と同様、ウラン系列、トリウム系列、アクチニウム系列に属する自然放射性核種、 ^{40}K 由来のガンマ線、陽電子消滅により生じるガンマ線 (0.51 MeV) であり、照射により新たなピークは検出されなかった。

Table 2-7 Contents of elements in irradiated red pepper, ginger and turmeric by neutron activation analysis

Element	Quantity(ppm) (error %)		
	Red pepper	Ginger	Turmeric
K	2.3×10^4 (3)	1.4×10^4 (3)	2.7×10^4 (2)
Sc	8.0×10^{-3} (8)	6.1×10^{-2} (2)	3.9×10^{-2} (3)
Cr	4.1×10^{-1} (40)	8.0×10^{-1} (6)	4.1×10^{-1} (15)
Fe	6.1×10 (6)	1.5×10^2 (2)	1.4×10^2 (5)
Co	6.4×10^{-2} (10)	3.2×10^{-1} (7)	1.9×10^{-1} (8)
Ni	$<3 \times 10^{-1}$	1.1 (14)	$<2 \times 10^{-1}$
Zn	2.0×10 (2)	1.3×10 (3)	6.8 (4)
As	$<4 \times 10^{-2}$	1.6×10^{-2} (12)	3×10^{-2} (40)
Se	$<4 \times 10^{-2}$	3.3×10^{-2} (8)	$<3 \times 10^{-2}$
Br	1.8×10 (4)	1.4×10 (2)	6.8 (2)
Rb	3.8 (4)	3.2 (5)	1.7×10 (2)
Mo	3.0×10^{-1} (34)	$<7 \times 10^{-2}$	1.0×10^{-1} (30)
Ag	$<1.0 \times 10^{-2}$	$<1.0 \times 10^{-2}$	$<9 \times 10^{-3}$
Cd	$<2 \times 10^{-1}$	$<2 \times 10^{-1}$	$<1 \times 10^{-1}$
Sn	$<3 \times 10^{-2}$	$<3 \times 10^{-2}$	$<3 \times 10^{-2}$
Sb	1×10^{-2} (40)	1.4×10^{-3} (19)	$<4 \times 10^{-3}$
Cs	6×10^{-3} (40)	3.9×10^{-2} (14)	2×10^{-2} (34)
Ba	<1	2.2×10 (4)	8.6 (11)
La	2×10^{-2} (40)	2.5×10^{-1} (5)	2.5×10^{-1} (7)
Ce	$<6 \times 10^{-2}$	4.5×10^{-1} (12)	5.1×10^{-1} (9)
Sm	2×10^{-3} (38)	2.2×10^{-2} (5)	2.0×10^{-2} (3)
Eu	$<1 \times 10^{-3}$	4×10^{-3} (40)	4×10^{-3} (40)
Yb	$<1 \times 10^{-2}$	6×10^{-3} (40)	1×10^{-2} (40)
Lu	$<1 \times 10^{-3}$	3×10^{-3} (29)	2×10^{-3} (32)
Hf	6×10^{-3} (40)	4.3×10^{-2} (9)	1.6×10^{-2} (16)
Ta	$<2 \times 10^{-3}$	$<5 \times 10^{-3}$	4×10^{-3} (40)
W	$<7 \times 10^{-2}$	$<5 \times 10^{-2}$	$<5 \times 10^{-2}$
Hg	$<5 \times 10^{-2}$	1.9×10^{-2} (11)	$<4 \times 10^{-2}$
Th	1×10^{-2} (33)	8.3×10^{-2} (4)	8.8×10^{-2} (5)
U	$<2 \times 10^{-2}$	5.4×10^{-2} (20)	2×10^{-2} (41)
Total	2.3×10^4	1.4×10^4	2.7×10^4

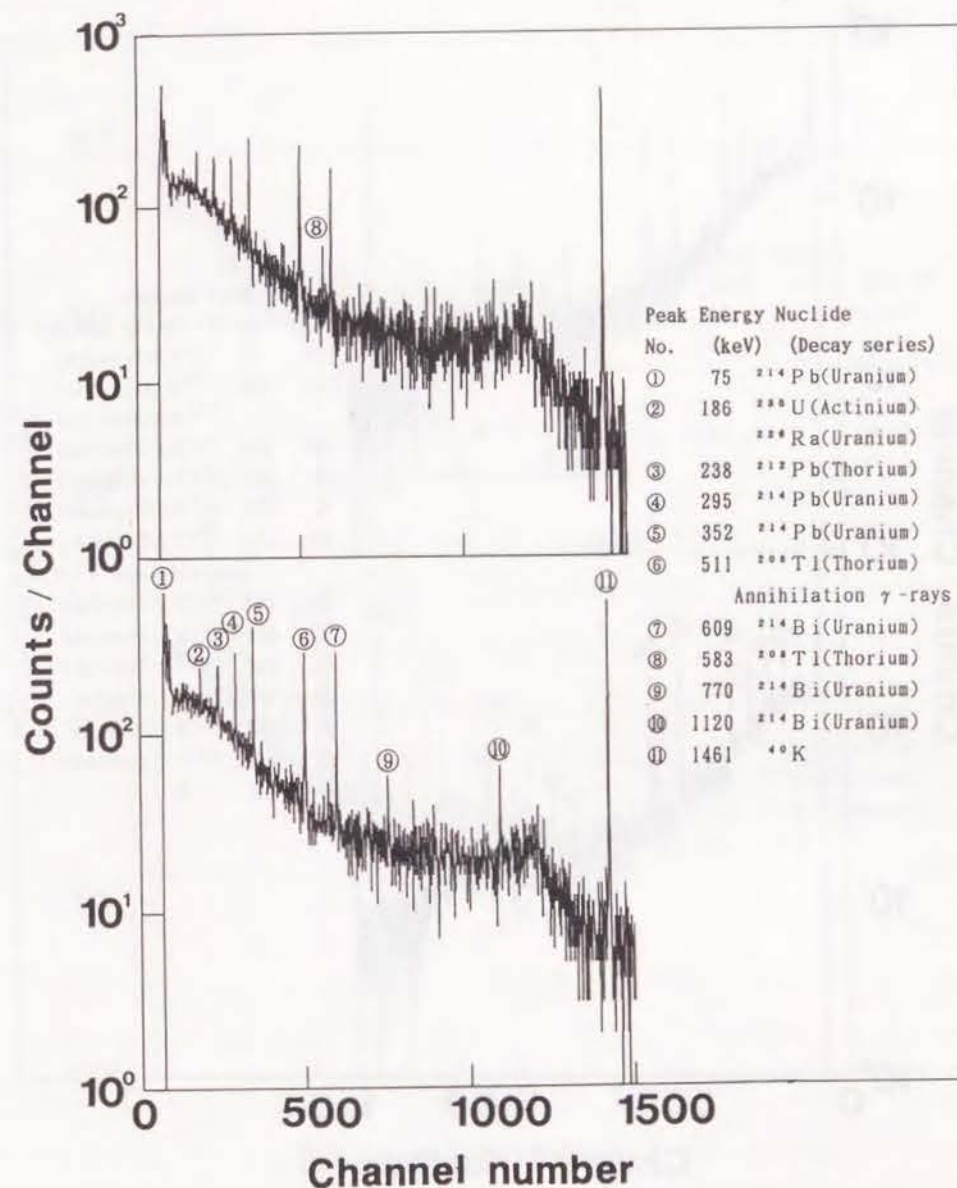


Fig. 2-5 γ -ray spectra of 10 MeV electron-irradiated red pepper measured for indicated times just after irradiation. Identified natural isotopes from γ -ray energy of major photopeaks are listed in the figure.

Upper: 100 kGy (65 ksec), Lower: non-irradiated (80 ksec)

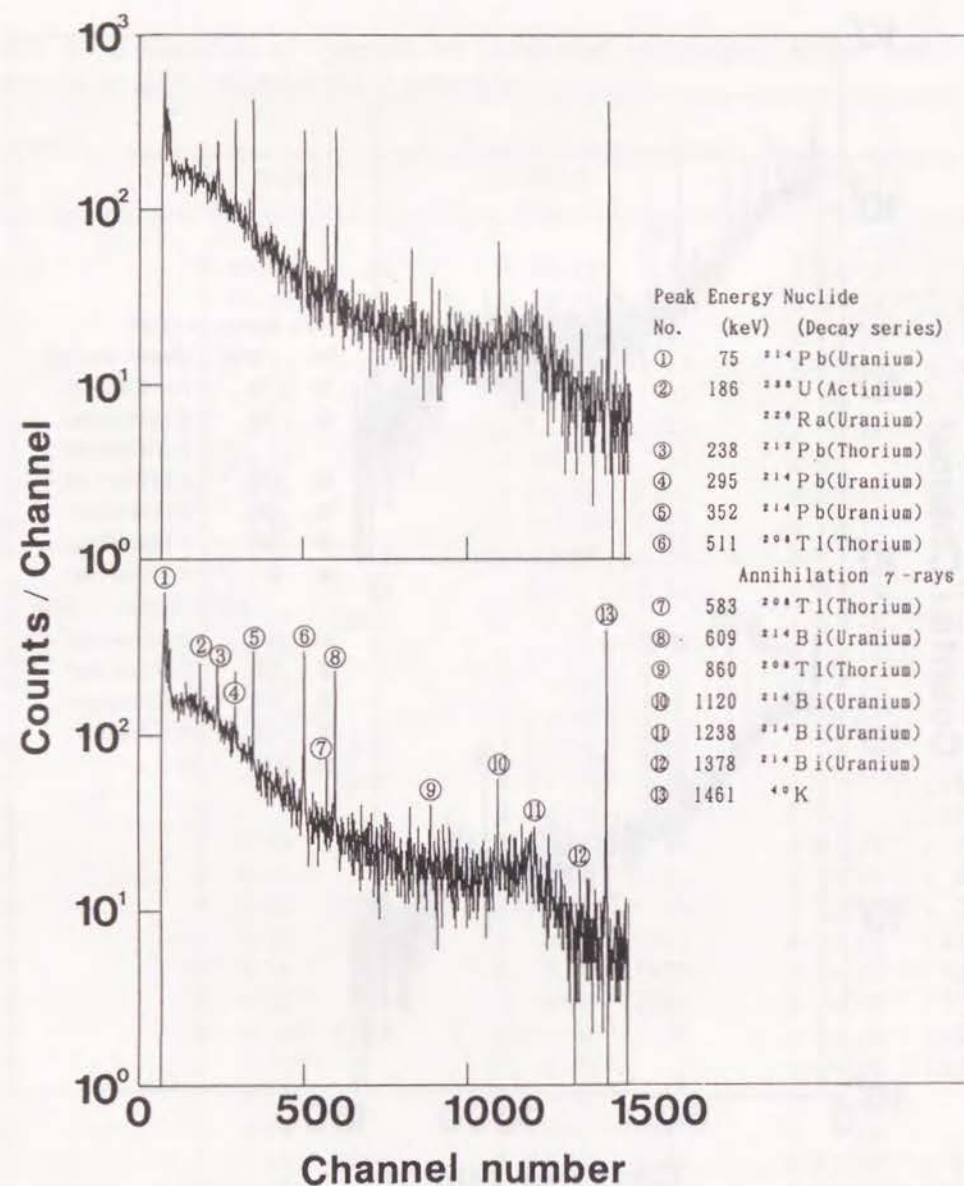


Fig. 2-6 γ -ray spectra of 10 MeV electron-irradiated ginger measured for 80 ksec just after irradiation. Identified natural isotopes from γ -ray energy of major photopeaks are listed in the figure.
Upper: 100 kGy, Lower: non-irradiated

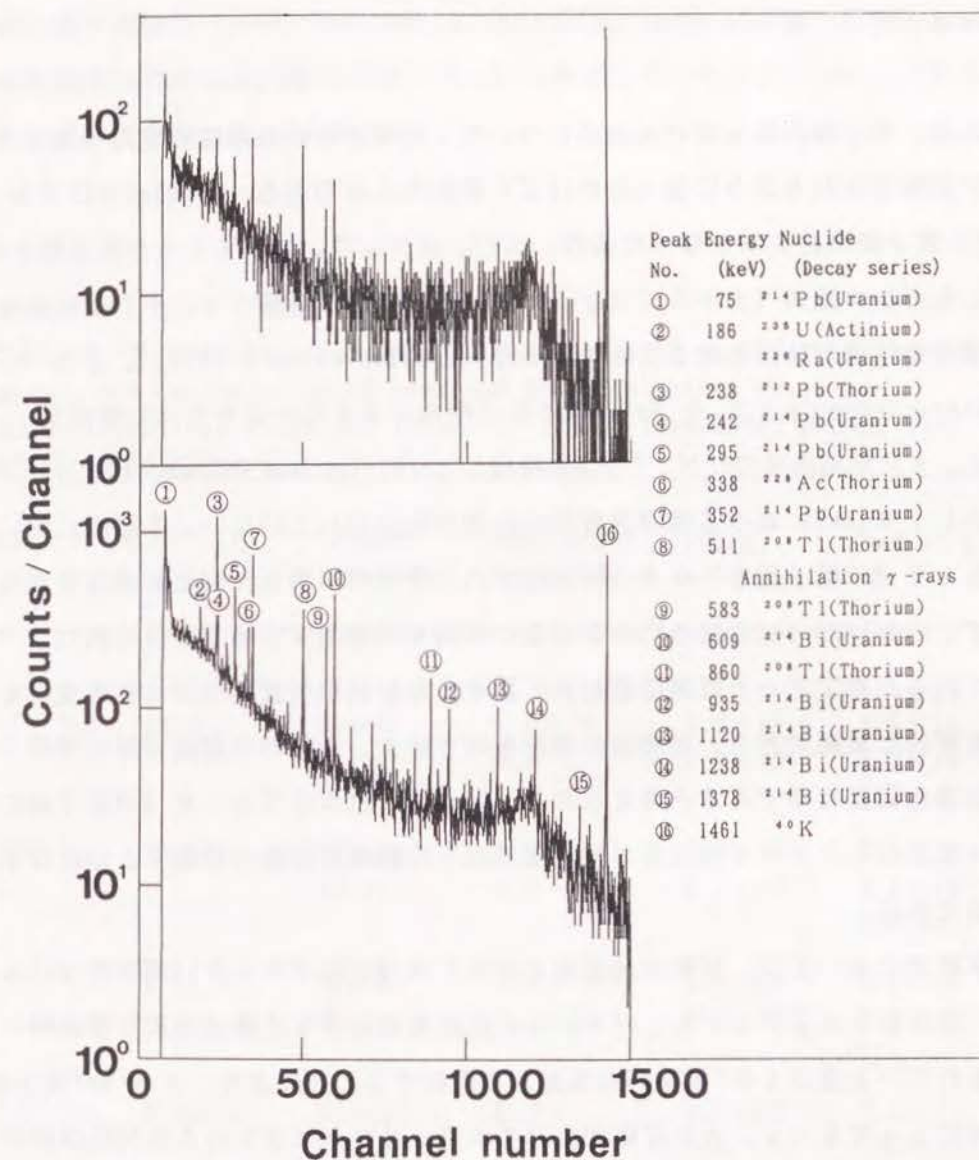


Fig. 2-7 γ -ray spectra of 10 MeV electron-irradiated turmeric measured for indicated times just after irradiation. Identified natural isotopes from γ -ray energy of major photopeaks are listed in the figure.

Upper: 100 kGy (17 ksec), Lower: non-irradiated (80 ksec)

実際に電子線照射を受けた食品について、誘導放射能の理論的検討や測定データが報告されるようになったのはごく最近のことである。Findlayらは20 MeVの電子線照射をおこなった鶏肉、エビ、コショウ、ターメリックを同時に計測したガンマ線スペクトルに(γ , n)反応や中性子捕獲(n, γ)反応由来の短寿命核種が検出されることを示した(Findlay et al., 1992)。またMillerとJensenは13.5 MeVの電子線を牛肉に200~300 kGy照射し、(n, γ)反応由来の ^{13}N 、 ^{24}Na を検出した(Miller and Jensen, 1987)。しかし10 MeVにおける誘導放射能の検出は報告されていない。本研究においても10 MeV電子線を100 kGy照射された香辛料にあらたな放射能は検出されず、FAO/IAEA/WHO合同専門家委員会の結論を再確認する結果が得られた。

これらの測定データは誘導放射能に関する放射線照射食品の安全性を支持する直接的な証拠であり、消費者の懸念を取り除き、食品の放射線照射の理解を深めるために有効であると考えられる。しかしこれだけでは10 MeV電子線によって生じるとされる測定器の検出限界以下の誘導放射能を評価するのには不十分である。

本研究においては、試料の元素組成から10 MeV以下のしきい値を持つ(γ , n)反応をリストアップし、(γ , n)反応の標的となる構成元素を香辛料に含まれている量の 10^6 倍試料に添加して照射することにより、10 MeV電子線照射によっても(γ , n)反応が生じており、リストに含まれる放射性核種が生成することを確認した。このことは天然の試料の10 MeV電子線照射においても検出限界以下の誘導放射能が生じていることを示している。

コショウに構成元素を添加した場合に検出された放射能測定値を元素量(または検出限界値)の比を用いて天然のコショウにあてはめて換算してみるとTable 2-8の値になる。得られた計算値はすべて測定器の検出限界(Table 2-5)の 10^{-5} 以下であり、コショウに含まれる ^{40}K 由来の自然放射能に比べても 10^{-3} 未満であった。さらに国際放射線防護委員会(ICRP)の放射線防

護に関する勧告(ICRP, Publication 30, 1979, 1980)に従い、得られた値から胃腸管に対する預託線量当量(H_{50})を算出してみたが、いずれも ^{40}K の 10^{-6} 以下であった(Table 2-8)。

Table 2-8 Estimation of induced radioactivity in 100 kGy-irradiated pepper and calculation of committed dose equivalent (H_{50}) in gastrointestinal tract per intake of 1 g of irradiated pepper just after irradiation

Nuclide	Half life	Pepper Black/White	Radioactivity(Bq/g)		H_{50} (Sv/g)
			metal-added	natural	
$^{111\text{m}}\text{Cd}$	48.6 m	Black	1.2×10^{-1}	3.5×10^{-5}	4.0×10^{-16}
		White	7.2	1.1×10^{-5}	1.3×10^{-16} (ST wall)
$^{123\text{m}}\text{Sn}$	40.08 m	Black	9.2	3.9×10^{-4}	3.0×10^{-16}
		White	5.7	8.0×10^{-5}	6.1×10^{-17} (ST wall)
^{122}Sb	2.68 d	Black	2.0×10^{-1}	1.9×10^{-8}	3.8×10^{-16}
		White	2.1×10^{-1}	3.6×10^{-8}	7.2×10^{-16} (LLI wall)
$^{137\text{m}}\text{Ba}$	2.552 m	Black	2.2	8.7×10^{-4}	2.6×10^{-15}
		White	---	---	---
^{132}Cs	6.47 d	Black	1.6×10^{-1}	1.7×10^{-8}	1.0×10^{-17}
		White	1.2×10^{-1}	1.7×10^{-9}	1.0×10^{-18} (ST wall)
^{40}K (Natural activity in the sample)	1.26×10^9 y	Black		3.7	2.0×10^{-8}
		White		1.8×10^{-1}	9.9×10^{-10} (ST wall)

ST wall: Stomach wall. LLI wall: Lower large intestine wall

また今回検出された5種の放射性核種のうち、Beckerによって理論計算値が与えられている ^{122}Sb 、 ^{132}Cs について本研究で得られた値との比較をおこなったところ、両者とも非常に近いオーダーであり、その差は 10^{-8} Bqの範囲内であった (Table 2-9)。

Table 2-9 Comparison of the values of induced radioactivity in 100 kGy-irradiated pepper from measurement of metal-added samples with theoretical calculation

Nuclide	Half life	Pepper Black/White	Radioactivity(Bq/g) from	
			measurement	calculation
^{122}Sb	2.68 d	Black	1.9×10^{-8}	3.7×10^{-9}
		White	3.6×10^{-8}	6.8×10^{-9}
^{132}Cs	6.47 d	Black	1.7×10^{-8}	4.6×10^{-8}
		White	1.7×10^{-9}	6.2×10^{-9}

コショウが放射線照射されてから実際に消費されるまでの期間内に放射能が減衰し、消費量もさほど多くないことを考慮すると、照射コショウから摂取された放射能による被曝はさらに小さくなることが予想される。1986年の貿易統計によれば、わが国のコショウの種子の総輸入量は年間5547トンである (日本関税協会、1986)。コショウを消費する年齢層を含む人口として、厚生統計に記されている“生産年齢人口”8337万人 (15～64歳、昭和61年10月1日現在)を用いると、1人あたりの1日の香辛料消費量は約0.18 gと計算される。これがすべて10 MeV電子線を100 kGy照射された

黒コショウであるとして照射を受けてから5日後に消費されると仮定すると、1日に摂取される ^{111m}Cd の放射能は 1.6×10^{-50} Bqとなる。この値は1日に摂取する食事に含まれるカリウムの総量、2150 mg (寝屋川市における1985年11月の調査 (National Institute of Radiological Sciences, 1986))から計算された ^{40}K の放射能の摂取量、66 Bqの 2.4×10^{-52} である。ICRP, Publication 30に従い、これらの値から胃壁に対する預託線量当量 (H_{50})を計算すると ^{111m}Cd の H_{50} は 1.8×10^{-61} Svとなり、 ^{40}K の H_{50} は 3.6×10^{-7} Svとなる。これは1日に摂取する10 MeV電子線照射黒コショウに含まれる ^{111m}Cd による被曝が ^{40}K の 10^{-54} 未満であることを示している。また検出された放射性核種のうち半減期が最も長い ^{132}Cs について計算してみると、10 MeV電子線照射5日後の黒コショウ0.18 gに含まれている ^{132}Cs の放射能は 1.7×10^{-2} Bqであり、これが1日摂取量となる。この放射能による胃壁に対する預託線量当量 (H_{50})は 1.7×10^{-13} Svとなる。この値は ^{111m}Cd の 10^{48} 倍であるが ^{40}K による被曝量の 4.7×10^{-7} に過ぎない。

コショウ以外に検討した赤トウガラシ、ターメリック、ジンジャーについても元素組成がコショウの場合と似かよっており、コショウと同じ条件での10 MeV電子線照射によって誘導放射能は検出されなかったことから、10 MeV電子線照射により生じ得る (γ , n) 反応や誘導放射能についてはコショウと同等であると考えられる。

さらにコショウについて得られた10 MeV電子線照射 (100 kGy) における誘導放射能の値を用いて (γ , n) 反応の標的核種の量が明らかな他の食品の誘導放射能を予測することが可能である。そこでアジアにおいて最も重要な穀類であり、放射線照射がすでに8カ国において許可されているコメについて考察してみる (第1章、Table 1-2 参照)。コメの放射線照射の目的は害虫駆除であり、0.1～1 kGyの範囲で有効性、安全性が認められている (FAO/IAEA/WHO Expert Committee, 1977)。コメのCd含量については、わが国の食品衛生法で上限値が0.9 ppmと定められている。そこでこの値をコメのCd含

量であるとみなし、香辛料と同じ条件（100 kGy）で10 MeV電子線を照射した場合の $^{112}\text{Cd}(\gamma, n)^{111\text{m}}\text{Cd}$ による誘導放射能を予測した。コメの10 MeV電子線照射において $^{112}\text{Cd}(\gamma, n)^{111\text{m}}\text{Cd}$ の核反応断面積がコショウと同等であるとみなすと、黒コショウ1 g（Cd含量0.2 ppm）に生じる誘導放射能は 3.5×10^{-5} Bq（Table 2-8 参照）であることから、コメ1 g（Cd含量0.9 ppm）あたりの照射直後の誘導放射能は 1.6×10^{-4} Bqとなる。わが国における1人当りのコメの年間供給量70.1 kgから1日当りのコメの消費量を計算すると192 gになる（総務庁統計局、1991）。これがすべて電子線を照射したコメであるとみなし、コショウと同様に電子線照射を受けてから5日後に消費されると仮定すると、1日に消費される192 gのコメから摂取される $^{111\text{m}}\text{Cd}$ は 7.8×10^{-47} Bqとなる。この値はコショウから1日に摂取する $^{111\text{m}}\text{Cd}$ の放射能よりもはるかに大きい、 ^{40}K の1日摂取量、66 Bqと比較すると 1.2×10^{-48} に過ぎない。また H_{50} は 8.9×10^{-58} Svとなり、 ^{40}K の 10^{-30} 未満である。

以上の結果より、10 MeV電子線照射コショウには誘導放射能が生じていることが実験的に証明された。しかし、その放射能のレベルは自然放射能よりはるかに小さいため、内部被曝線量は自然放射能と比較すると事実上無視できる。今回用いた放射線照射量は実用的に用いられる量の10倍であり、また1日の食事に実際に含まれる放射線照射食品の割合も小さくなると考えられるため、実際に摂取する誘導放射能の量や内部被曝線量は本研究で得られた値よりもさらに小さくなると予測できる。

電子線照射により食品に生じる誘導放射能は、核反応断面積、および入射した電子線の制動エックス線への変換効率、制動エックス線のエネルギー分布、サンプル内での分布などの要因に支配され、個々の食品においてはこれらの要因がそれぞれ異なることが予想されるが、元素を添加したコショウから得た誘導放射能の値が理論計算値とほぼ一致したことやコショウ以外の香辛料の10 MeV電子線照射により誘導放射能が検出されなかったことから、放射能測定の出限界を越える誘導放射能を生成するほどの大きな変動はないものと予測でき

る。個々の食品について考慮すべき変動要因は明らかではなく、評価に複雑な理論計算を要することを考えると、特定の核種を試料に添加して誘導放射能を評価することは簡便であり、特定の食品で得られた値を他の食品にも適用できるように、広範囲の放射線照射食品に対する安全性評価に役立つものと考えられる。

第3章 照射コショウ中におけるH₂ガス、COガスの保持

3・1 はじめに

放射線のエネルギーが物質に吸収されると分子の励起やイオン化が生じる。食品の放射線照射に用いられる電離放射線のうち、ガンマ線の場合は物質との相互作用の結果、原子から遊離した二次電子（主にコンプトン電子）により分子の励起やイオン化が生じる。その際1回に付与されるエネルギーは、10～50 eVの範囲が最も普通であり、ガンマ線が原子と1回衝突することにより生じる二次電子が引き起こす励起とイオン化の数は数万個に及ぶ。また電子線の場合は物質に照射された高速電子が直接分子の励起やイオン化を起こす（Swallow, 1973）。このような励起やイオン化が種々の化学反応の引き金となる。

有機物に放射線を照射すると励起やイオン化により、分子内で炭素鎖の切断が起こり、その結果生じた有機ラジカルの断片化により種々の分解生成物を生じる。これらの生成物のうちH₂やCH₄、CO₂、COなどの低分子のガスは普遍的に生成し、食品や食品成分の放射線照射においても常に照射生成物として生成する（Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee, 1977、Pratt and Kneeland, 1972; Mishina and Nikuni, 1959; Simic et al, 1979）。缶詰にした炭水化物、タンパク質や食品に⁶⁰Coガンマ線を照射した場合のヘッドスペース中の気体組成をTable 3-1に示す。

上に示されたガスは食品の放射線分解に共通した生成物であるにもかかわらず、照射後の保存期間中の挙動についてはほとんど研究されていなかった（WHO working group, 1988）。そこでこれらのガスのうち、大気中にほとんど検出されない（< 0.5 ppm）H₂ガスとCOガスを対象に、コショウに⁶⁰Coガンマ線を照射した場合のガス発生について検討したところ、発生したガスが種実内に保持されており、放射線照射の検知の指標となることを見いだした。

Table 3-1 Headspace gas in canned foods and model systems representing individual food components irradiated at 45 kGy with ⁶⁰Co γ-rays (Pratt and Kneeland, 1972).

Samples	Irrad. temp.	Total gas(ml)	Headspace gas composition %					
			N ₂	O ₂	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
Water (distilled)	Ambient	5.0	37.0	1.1	58.7	3.3	0	0
Water	temp.							
+ 2% NaCl	↓	5.5	29.4	0	68.6	2.0	0	0
+ 10% sucrose	↓	50.0	9.2	1.6	82.5	4.1	2.5	0
+ 10% starch	↓	50.0	16.2	2.5	78.5	1.1	1.8	0
+ 10% dextrose	↓	58.0	9.2	1.3	81.2	6.6	1.7	0
+ 6% gelatin	↓	40.0	8.4	0	65.1	0.3	22.8	3.4
+ 10% corn oil	↓	15.0	17.5	0	79.4	0.4	2.4	0.3
Sucrose (dry)	↓	162	13.4	1.8	84.0	0	0	0
Starch (dry)	↓	170	8.8	0	71.6	4.8	14.9	0
Dextrose (dry)	↓	170	12.9	1.1	83.7	2.3	0	0
Gelatin (dry)	↓	45	86.2	6.8	1.2	0.1	2.5	3.3
Oil (dry)	↓	60	61.4	1.8	33.5	0	9.1	0.1
Chilli	↓	39.6	4.6	0	85.5	5.3	1.7	2.6
Cherries	↓	22.0	3.9	0	86	8.2	1.8	0
Green beans	↓	56.0	17.0	0	75.8	7.0	0	0.2
Ground beef	↓	25.0	30.5	0.4	48.3	17.8	1.4	1.6
Beef	2°C	32	40.0	0.4	39.0	18.6	0	2.0
Beef	-185°C	21	49.0	0.1	33.0	17.5	0	1.0
Beef (frozen)	Unirrad.	0	89.0	8.0	0	3.0	0	0
Pork	2°C	37	47.0	0	38.0	12.0	1.8	1.2
Pork (frozen)	Unirrad.	0	77.5	17.2	0	5.2	0	0
Ham	2°C	36	53.6	0	29.0	15.0	1.9	1.5
Ham (frozen)	Unirrad.	0	77.0	10.0	0	13.0	0	0
Chicken breasts	2°C	32	33.5	0.5	47.2	12.1	4.9	1.8
Chicken breasts	-185°C	11	44.2	0.6	41.2	13.0	0	1.0
Chicken breasts (frozen)	Unirrad.	0	91.4	3.3	0	5.3	0	0
Chicken thighs (bone in)	2°C	27	34.7	0.1	44.6	16.5	2.0	2.1
Chicken thighs (frozen)	Unirrad.	0	92.0	1.6	0	6.4	0	0
Bacon	2°C	33	54.4	0.5	34.2	7.8	2.6	0.5
Bacon (frozen)	Unirrad.	0	85.0	15.0	0	0	0	0

3・2 実験方法

3・2・1 実験材料

マレーシア、サラワク産の輸入黒コショウの種実と粉末を用いた。粉末の場合は種実をVibrating mill（平工製作所、T1-100）により3分粉碎（Fig. 3-2 参照）して調製した。

3・2・2 試料の ^{60}Co ガンマ線照射

大阪府立大学附属研究所の照射プール内の ^{60}Co ガンマ線源（線量率 1.0×10^6 R/h）を用いて照射を行った（Furuta et al., 1970）。試料を入れたガラス容器、または滅菌用紙袋をステンレス製の密封容器に入れ、水中におろし、プール底の線源の位置で10～30 kGyの照射を行った。線量はラジオクロミックフィルム（Far West, FWT 60-00）を用いてモニターした。

3・2・3 ガスクロマトグラフィーによる H_2 、 CO ガスの定量

^{60}Co ガンマ線照射により試料のヘッドスペースに発生した H_2 、 CO ガスはガスタイトシリンジ（P S製）を用いてヘッドスペースガスを1 ml採集し、ガスクロマトグラフ（HP-5890A）を用いて分析した。ガスクロマトグラフの分離カラムにはMolecular sieve 13X（2.3 m）、キャリアガスにはアルゴンを用い、 H_2 ガスはTCD検出器により検出し、 CO ガスはメタナイザー（Gasukuro, MT-221）によりメタンに還元し、FID検出器により検出した。 H_2 ガス、 CO ガスのピークは標準試料との比較により同定し、 CO ガスについてはさらにGC-MS（JEOL JMS-DX302）により同定をおこなった。ピーク面積は積分計（島津 C-R3A、HP-3396A）を用いて計算し、標準試料のピーク面積と比較することによりガス濃度を求めた。標準試料（420 ppm）はキャリアガス（アルゴン）で置換したガスサンプリング容器（1200 ml）に H_2 ガスと CO ガスをそれぞれ0.5 ml加えて調製した。試料1 ml中の H_2 濃度の検出限界をピークの立ち上がりに対する感度から求めたところ、2.0 ppmであった。同様に

CO ガスの検出限界は0.4 ppmであった。

3・2・4 コショウのガンマ線照射により遊離する H_2 ガス、 CO ガスの定量

ガスサンプリング用セプタム付きの擦り合わせガラス容器（730 ml）（Fig. 3-1）にコショウ種実と粉末をそれぞれ50 g入れ、 ^{60}Co ガンマ線を10 kGy照射した。照射後室温（約25℃）で放置し経日的にヘッドスペースガスをガスクロマトグラフィーにより分析した。種皮に傷をつけた種実や2分の1、4分の1に輪切りした種実の場合は容量の小さいガラス容器（42 ml）（Fig. 3-1）を用い、それぞれ2 gの試料につき同様の検討を行った。ガスの定量に際しては容器内の試料によるヘッドスペース容量の減少は無視した。

3・2・5 コショウ種実に対する昇温脱離分析

^{60}Co ガンマ線照射後、通気性のよい滅菌用紙袋（ホギメディカル、MH-14）に入れ、温度25℃、湿度50%で20日間保存しておいたコショウ種実および粉末20 gをガスサンプリング用セプタム付きの透明擦りガラス試験管に入れ、ガスクロマトグラフのオープン（日立-029）を用いて室温から25分間隔で100℃まで昇温した。昇温は温度つまみの目盛りを指標にして約20℃づつ、25分間隔で昇温し、それぞれの温度を温度測定器（安立、HL-100）により測定し、ヘッドスペースガスを分析した。試験管の容量（68 ml）と試料の重量（20 g）から試料からの H_2 ガス、 CO ガス発生量を求めた。

3・2・6 コショウ種実に対する H_2 ガスの吸着

コショウ種実と粉末それぞれ40 gを入れたセプタム付きガラス容器（730 ml）に3・2・3で用いた標準試料（ H_2 ガス、 CO ガスそれぞれ420 ppm）を0.5 ml加え、室温において経日的にガスをサンプリングしてヘッドスペースガス中の H_2 ガス、 CO ガスの減少を調べ、コショウに対するガスの吸着の有無を調べた。

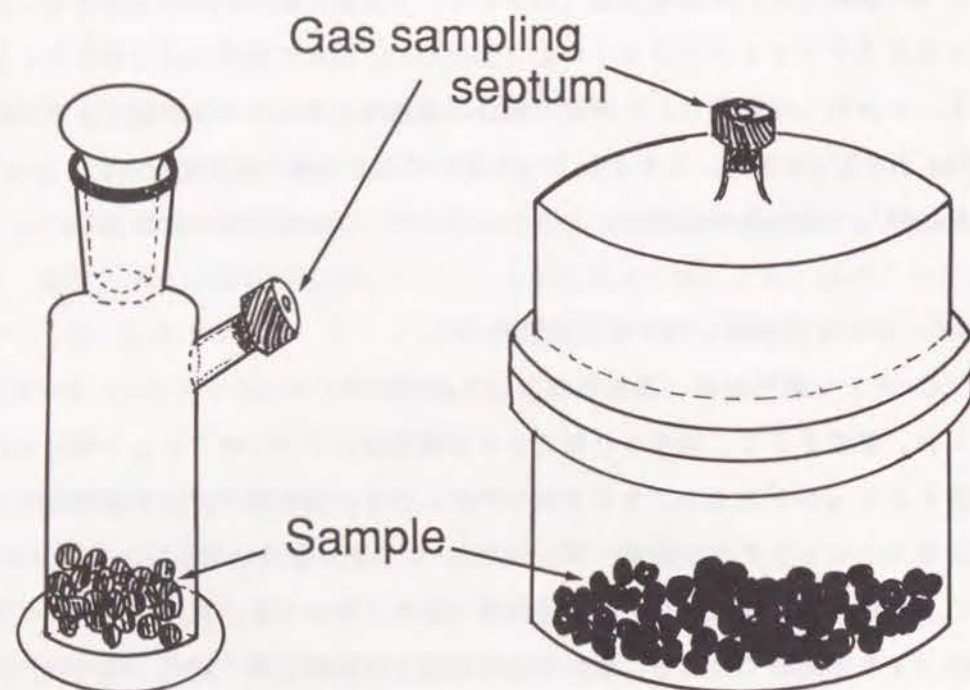


Fig. 3-1 An illustration of the glass vessels used for analysis of radiolytic H_2 and CO gases from γ -irradiated pepper.
Left: small(42 ml) Right: large(730 ml)

3・2・7 コショウ種実の粉碎にともなうガスの放出

^{60}Co ガンマ線照射後、3・2・4と同様の条件で貯蔵していた試料20 gをFig. 3-2に示すようなセラミック製の粉碎容器に粉碎子と共に密封し、Vibrating mill（平工製作所、TI-100）を用いて粉碎した。粉碎度は粉碎時間により調節した。粉碎後、ガスタイトシリンジを用い、ヘッドスペースガスを1 ml採集し、 H_2 ガス、COガス量を分析した。得られた分析値に粉碎容器の有効体積（80.3 ml）を乗じ、コショウの量（20 g）で割ることにより25℃、1気圧におけるコショウ1 g当りのガス発生量を求めた。粉碎により得られた粒子の粒度分布はふるいを用いて測定した。

3・3 結 果

^{60}Co ガンマ線の照射直後、ガラス容器内のコショウ種実と粉末から遊離した H_2 ガスとCOガスを分析したところ、種実の場合は粉末に比べて H_2 、COともにガス遊離量が極端に少ないことを見いだした（Fig. 3-3）。試料を室温（約25℃）で保存し、ガス発生量の経日変化を調べたところ、種実からの H_2 ガスの遊離量は少しずつ増加し、保存後12日で粉末と同レベルに達したが、COガスについては増加の傾向は少なく、粉末との差は縮まらなかった。このことから照射により種実中で生じたガスが種実に吸着していると予想し、昇温脱離分析により吸着状態の解析を試みた（Fig. 3-4）。40℃以下の温度域では H_2 ガス、COガスともに照射試料からの遊離は見られなかった。オープン内の温度が40℃を越えると照射試料からの H_2 ガス、COガスの遊離がみられた。 H_2 ガスの場合は昇温とともに照射試料からの遊離量は増加したのに対し、非照射試料からの遊離は80℃以下ではみられなかった。COガスの遊離量は40℃以上の昇温をおこなっても増加せず、60℃を越えると成分の熱分解によると思われるガスが非照射試料からも発生したため、放射線照射によって種実中に生じたガスの遊離を特定することはできなかった。

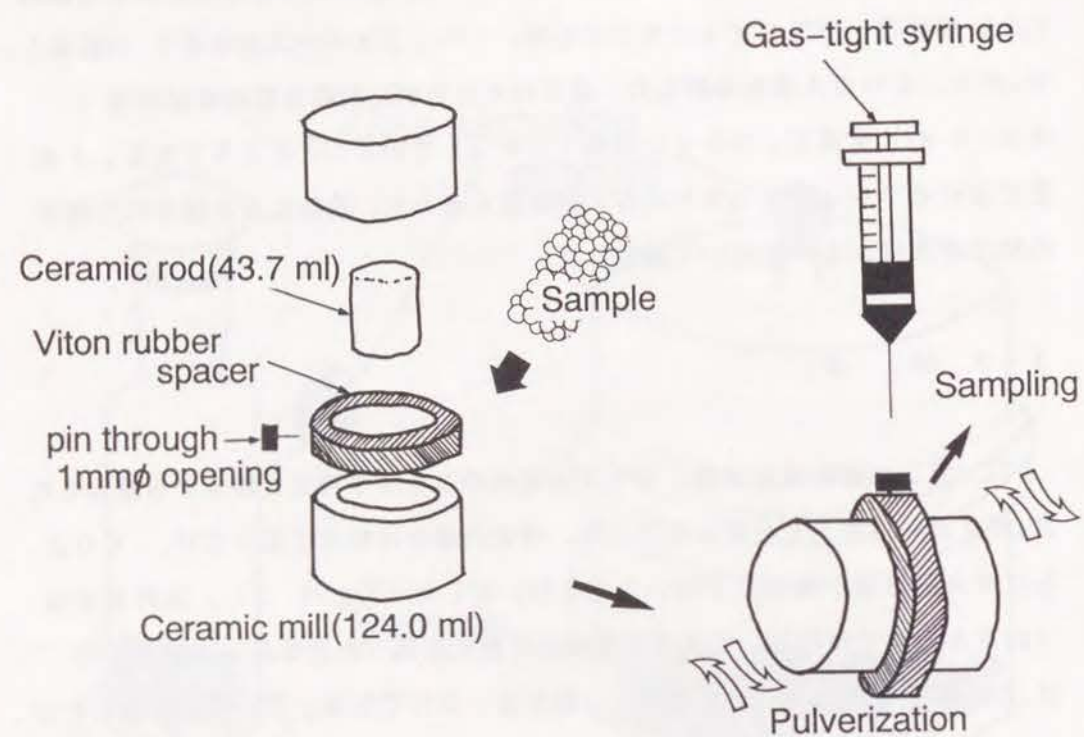


Fig. 3-2 Collection of radiolytic gas from γ -irradiated pepper.

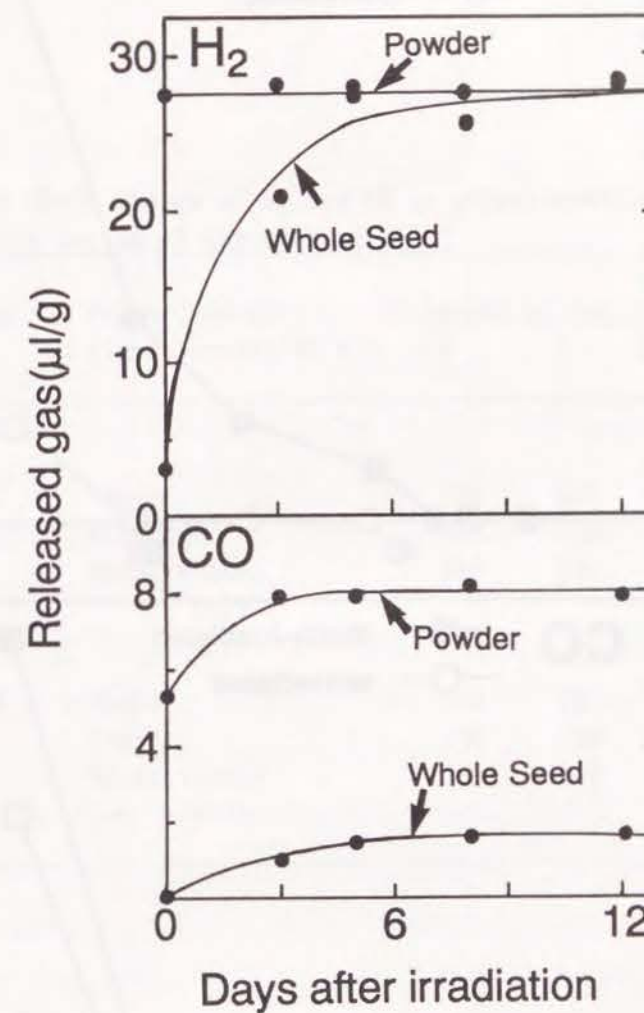


Fig. 3-3 Release of H_2 and CO gases from whole seeds and powder of black pepper irradiated at 10 kGy with ^{60}Co γ rays.

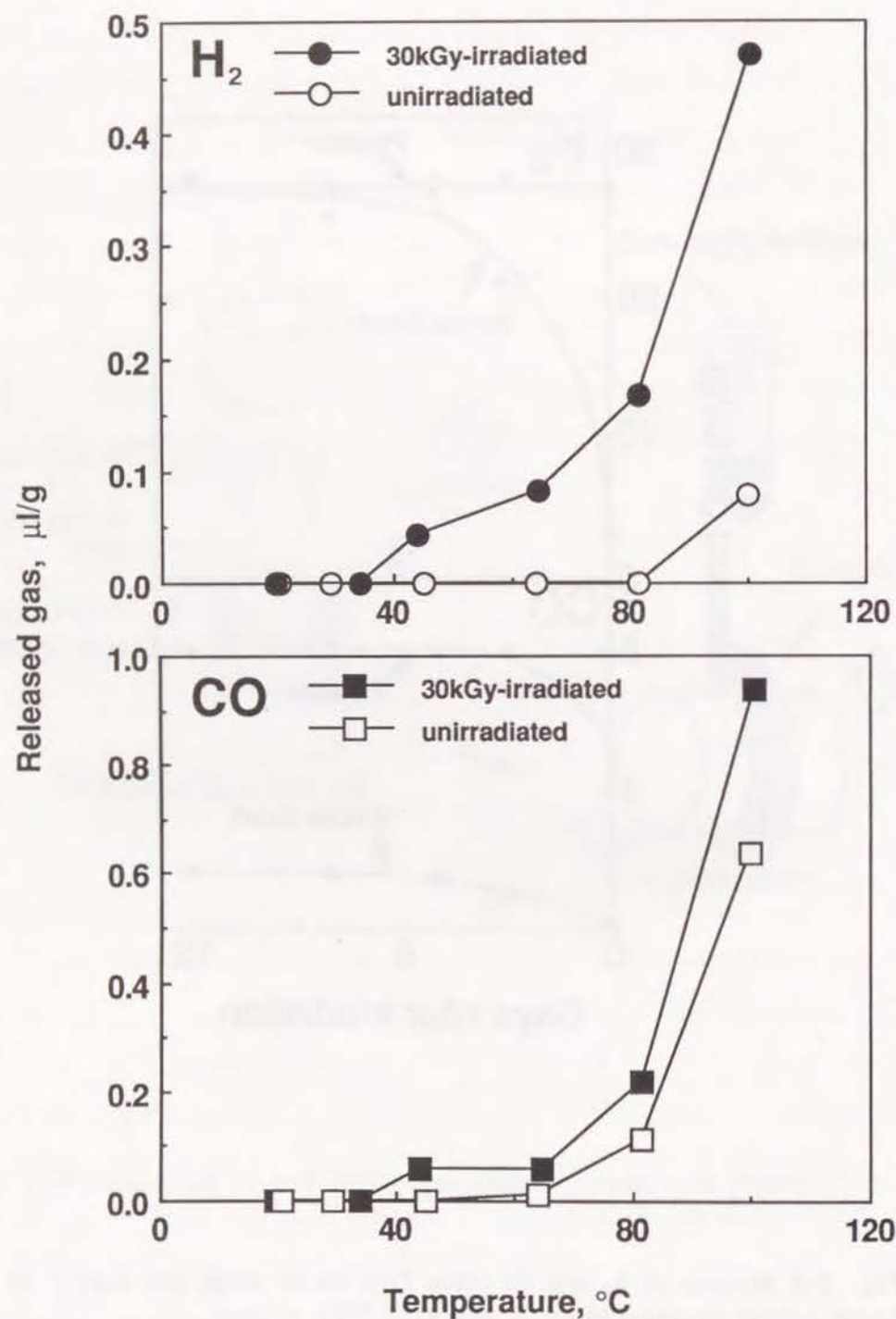


Fig. 3-4 Thermal desorption curves of radiolytic H₂ and CO gases from γ -irradiated black pepper seeds.

外部からガスを与えた場合には15日間保存してもヘッドスペース中のガス量の減少はみられず、コショウ種実への吸着はなかった (Table 3-2)。

Table 3-2 Change of H₂ and CO in pepper-containing glass vessels during 15-day storage

Gas	Pepper (40 g) in glass vessel(730 ml)	Amount of the gas(ppm)		
		0	3	15 days
H ₂	Whole	710	690	650
	Powder	660	700	660
	Glass vessel only	650	640	610
CO	Whole	740	730	720
	Powder	740	720	730
	Glass vessel only	660	680	690

種実からの遊離についてさらに情報を得るために種皮に傷をつけた種実をガラス容器内で照射してガスの放出が促進されるかどうかを調べたが、H₂ガス、COガスともに変化はなかった。しかし種実を2分の1、4分の1に輪切りするとガスの発生量が少しずつ増加する傾向がみられたので、照射コショウの種実をさらに細かく粉砕することにより内部に保持されているガスの回収を試みた。ガスの採取可能な気密な粉砕容器を考案し (Fig. 3-2)、種実を粉砕したところ、25秒の粉砕で種実は9メッシュ (粒径1.8 mm) 以下になり容器内

への H_2 ガス、COガス放出量は急激に増加し、2分で粉末からの放出量に見合う量が回収された (Fig 3-5)。この条件での粒度は16メッシュ (粒径1 mm) 以下であった。

3・4 考 察

以上の結果よりコショウ種実の放射線照射により生成した H_2 ガス、COガスは通常の保存条件 (40℃以下) では細胞構造に阻まれて放出されにくい状態にあることは明白である。一般に固体中でのガスの拡散係数は気体や液体中に比べてきわめて小さいため、コショウ種実内でもガスの拡散速度が遅く、長時間ガスが残存しているものと考えられる。また種実からのCOガスの脱離が H_2 ガスよりも遅いことや昇温脱離実験において H_2 ガスの脱離が顕著に現われたことは、水素よりも大きな分子量を持ち、極性が高い一酸化炭素の方が種実の内部との相互作用が強く、脱離しにくいためであると考えられる。

食品成分の放射線分解により生じたガスの残存については結晶グルコースの照射により発生した水素ガスの70%以上が結晶内に保持されるが、水の添加により即座に解離し、また水溶液を凍結乾燥した非晶グルコースについては保持量が50%程度であることが報告されており (Phillips and Baugh, 1963)、このことは、分子の放射線分解で生じたガスが保持されるためには規則正しい結晶構造が不可欠であることを示している。コショウ種実については昇温によりガスの拡散速度を高めてもガス放出は促進されないが、粉碎により容易に粉末のレベルまでガスが遊離することは、結晶グルコースのようにガス分子を保持することが可能な構造が存在していると考えられる。

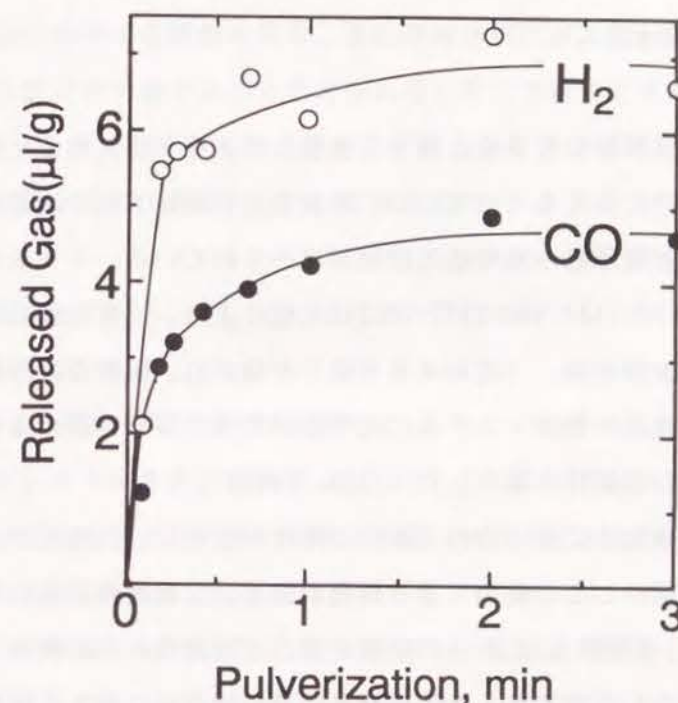


Fig. 3-5 Release of radiolytic H_2 and CO gases by pulverization of γ -irradiated black pepper seeds.

The amounts of H_2 and CO are expressed in terms of the volume of H_2 and CO at 25°C and 1 atm liberated from one gram of sample.

第4章 放射線照射コショウに保持されたH₂ガス、COガスを指標とする 照射の検知法

4・1 はじめに

食品の放射線照射の安全性に関する論争に終止符が打たれるためには、安全性に対する疑問に答えるだけでなく、照射食品の照射工程や流通を適切に管理するための放射線照射の検知法の開発が求められている。1988年12月、ジュネーブでFAO/IAEA/WHO/GATT/UNCTAD共催により、「照射食品の受容、管理、貿易に関する国際会議」（参加86カ国）が開かれ、照射食品の国際間貿易を促進し、照射食品の管理システムに対する消費者の信頼を高めるために照射食品の検知技術の必要性を勧告した（IAEA, 1989）。

照射食品の検知法に要求される条件は操作が簡便で、再現性がよく、使用機器のコストが低いこと、検出できる期間が長く、広範囲の食品に適用できることである（林、1979）。これらの条件を満たす可能性のある検知手段として、いくつかの方法が提案され、食品の照射処理の検出法に関する国際協力研究プログラムが現在進行中である（FAO/IAEA, 1990）。このなかで香辛料の照射処理の検出法として提案されているのは、照射によって励起準位にトラップされていた電子が基底状態に戻る際発生する発光を計測する熱ルミネッセンス法（Moriarty et al., 1988）、フリーラジカルを計測するESR法（Uchiyama et al., 1990）、香辛料中のデンプンの粘度変化を測定する粘度測定法（Heide et al., 1990）、食品成分の変化を近赤外光の吸収スペクトルの変化により検出する近赤外分光分析法（鈴木 et al., 1988）の4種であるが、そのなかで熱ルミネッセンス法が有望視されており、最近、より感度の高い改良法が見いだされるなど現状において最も実用に近い方法として期待されている（Goksu-Ogelman et al., 1989, Sanderson et al., 1989）。しかし、より確実

な検知をおこなうために原理の異なる複数の方法を用いることが望ましく、測定が簡便で感度がよく、長期間の検知が可能であり、広範囲の食品に適用できる方法の開発が望まれている。

前章において、コショウの⁶⁰Coガンマ線照射により生じたH₂ガスとCOガスが種実中に保持されていることを示したが、これらのガスがコショウの放射線照射の有無を検知する指標となり、また保持されたガス量が線量に依存していれば線量の推定が可能であると考えられる。そこで前章で考案した粉碎システムを用い、H₂ガスとCOガスの線量依存性と保存中におけるガスの経日変化を調べ、検知法としての有効性について検討した。

4・2 実験方法

4・2・1 コショウ試料の⁶⁰Coガンマ線照射

マレーシア、サラワク産の輸入黒コショウ、白コショウ（水分含量9.8%）それぞれ200gを通気性のよい滅菌用紙袋（ホギメディカル、HM-14）に入れ、3・2・2と同様、大阪府立大学附属研究所の照射プールにおいて⁶⁰Coガンマ線照射を行った。照射後、試料は紙袋にいったまま一定温度で保存した。

4・2・2 コショウ種実中のH₂ガス、COガスの定量

貯蔵していた試料20gを3・2・7と同じ装置を用いて粉碎し、試料に保持されているH₂ガス、COガスを3・2・6で述べた方法に従い、分析した。

4・3 結 果

4・3・1 粉碎によるH₂ガス回収の精度

黒コショウ、白コショウとも非照射の場合は、H₂ガスは検出されなかったが、照射コショウ中では、H₂ガスが検出され、粉碎後1.5時間、粉碎容器内に放置した場合にもH₂ガスの量は減少せず、粉碎容器の気密性が確認された。さら

に精度を確かめるために22℃で貯蔵した照射後11日の白コショウについて、5回測定を繰り返したところ、再現性のよいデータが得られ、最小自乗法によりデータ処理をおこなうと平均の水素ガス量は $2.12 \pm 0.16 \mu\text{l/g}$ （誤差は一標準偏差）であった。

4.3.2 ^{60}Co ガンマ線照射試料中に保持された H_2 ガス量の経日変化と線量依存性

以上の検討により粉碎によるガス回収法が確立されたので、10 kGy照射コショウ中に保持された H_2 ガス量と保存日数との関係を7℃、22℃、37℃の保存温度について調べた。いずれの温度においても H_2 ガス量は保存日数に対して指数関数的に減少し、黒コショウ、白コショウのパターンに差はなかった。 H_2 ガス量の半減期は保存温度が低いほど長くなり（7℃での半減期：約5.3日）、最も高い30℃における H_2 ガスが検出可能な期間は高々2カ月であったが、22℃ではさらに延び、最も低い7℃の場合には4カ月貯蔵後においても検出が可能であった（Fig. 4-1）。

コショウの滅菌に最低限必要な10 kGyから米国における許可の上限である30 kGyまでを照射して H_2 ガス保持量の線量依存性を調べたところ、線量に依存したガス量の増加がみられ、保存中のいずれの時期においても H_2 ガス保持量と線量との比例関係は維持されていた（Fig. 4-2）。

4.3.3 ^{60}Co ガンマ線照射試料中に保持された CO ガス量の経日変化と線量依存性

^{60}Co ガンマ線を照射したコショウを温度25℃、湿度50%で保存したところ、試料中に保持された CO ガス量は保存日数の増加とともに減少したが、減少の度合は H_2 ガスに比べてゆるやかであり、保存後1ヶ月においても照射直後の半分以上のガス量が保持されていた。保存期間が1カ月を越えると CO ガスの減少はほとんどなく、 H_2 ガスよりも長期間の検出が可能であった（Fig. 4-3、Fig. 4-4）。保存温度の上昇に伴う CO ガス量の半減期の増大は H_2 ガス

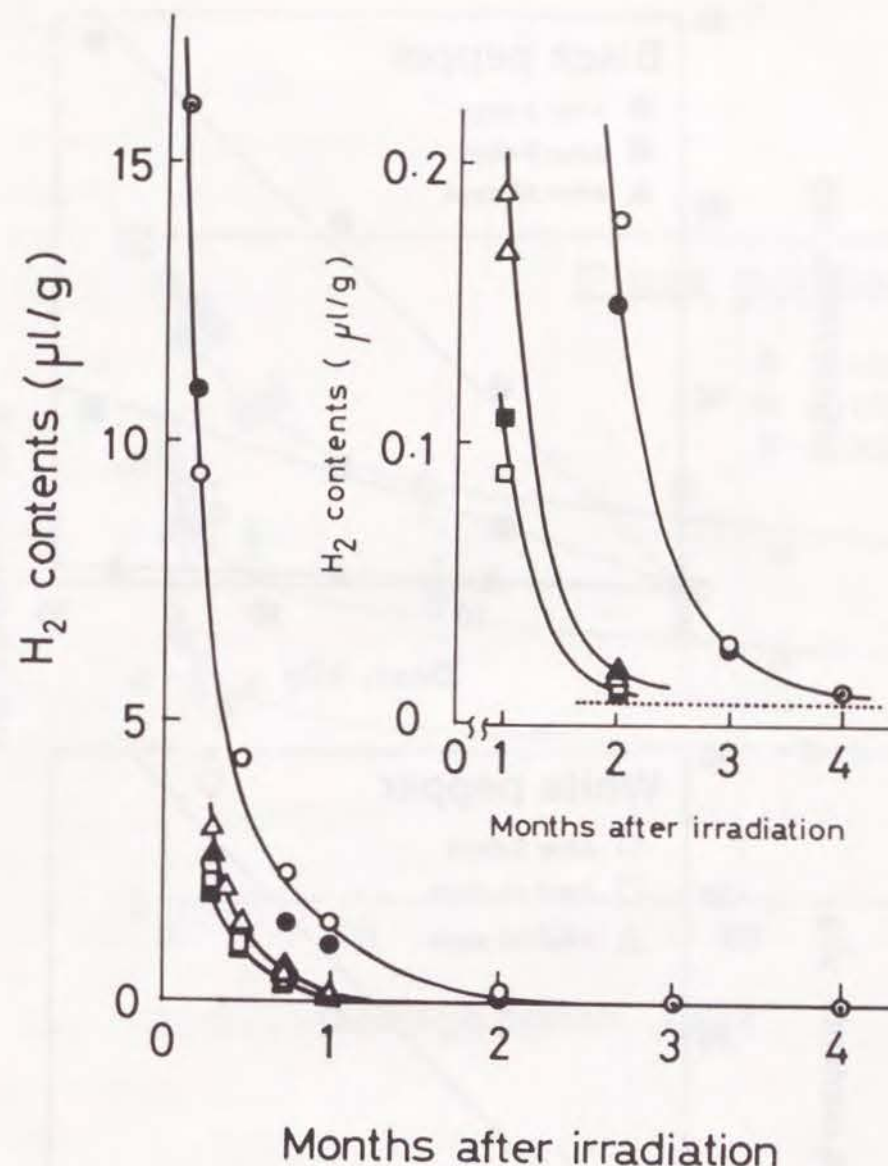


Fig. 4-1 Amount of H_2 (μl) retained in 1 g of black (solid symbols) or white (open symbols) pepper vs months after irradiation at 10 kGy. The storage temperatures were 7℃ (circles), 22℃ (triangles), and 30℃ (squares). The lower limit of detection of H_2 ($0.0080 \mu\text{l/g}$) is indicated by a dotted line in the inset, where the scale for H_2 is enlarged 50 times.

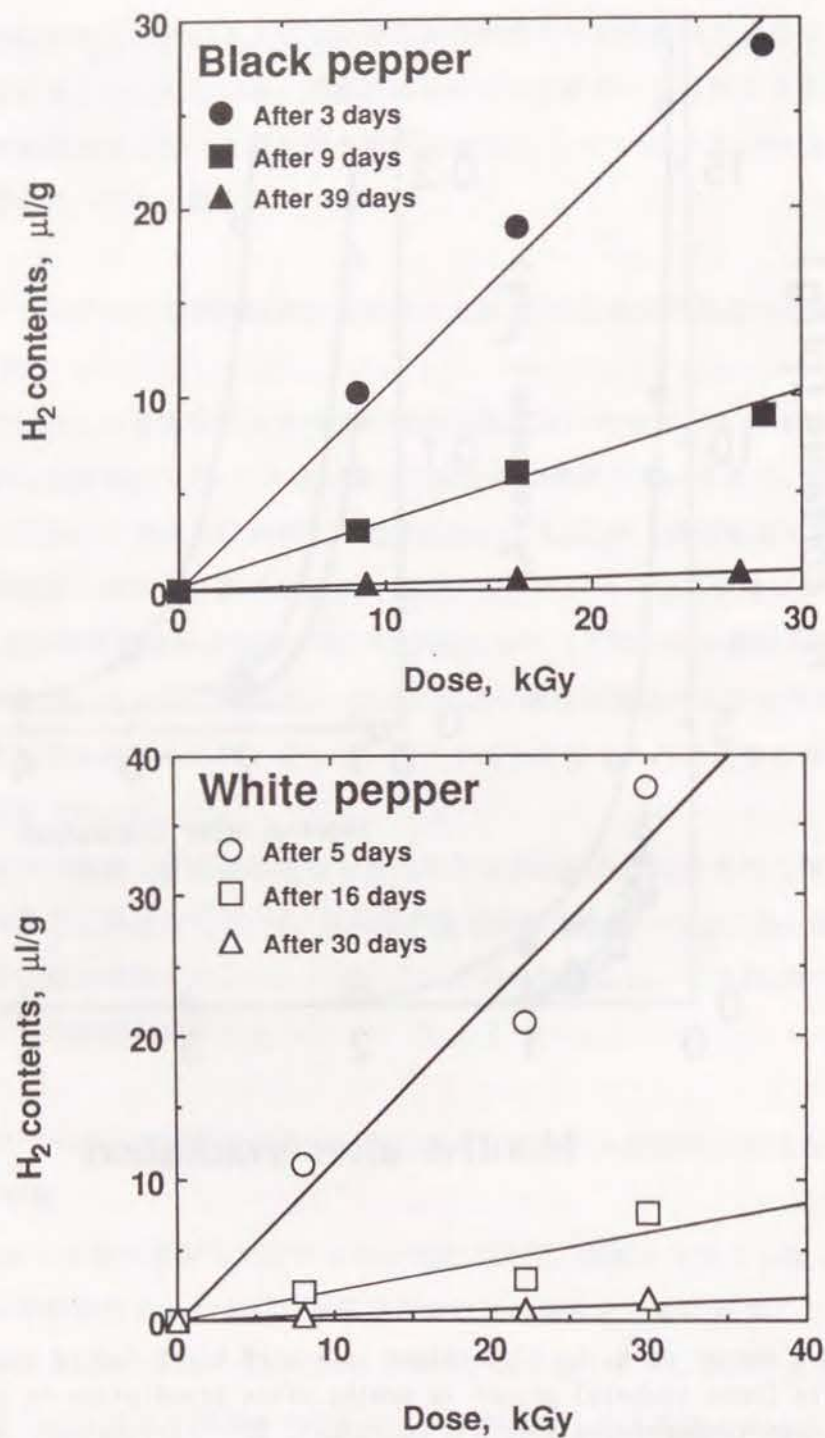


Fig. 4-2 Dose dependence of H_2 contents in irradiated black pepper (upper) and white pepper (lower). The storage temperature and relative humidity were 25°C and 50%, respectively.

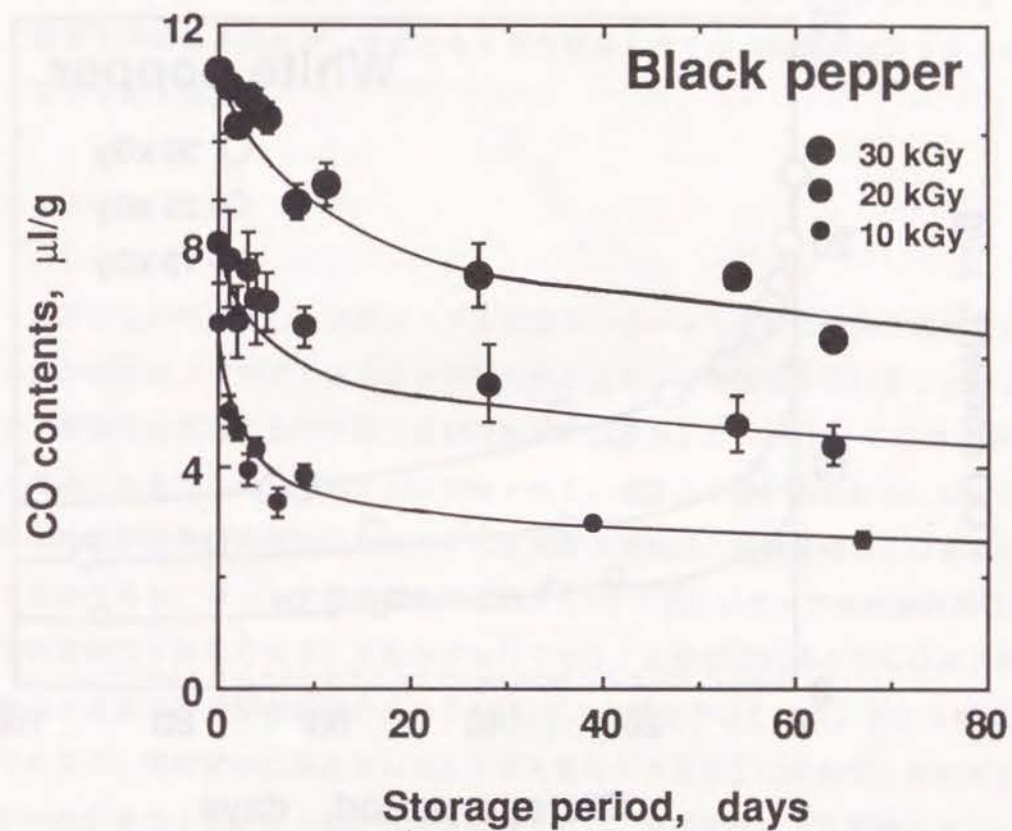


Fig. 4-3 Amount of CO (μl) retained in 1 g of black pepper vs days after irradiation at 10, 20, 30 kGy. The storage temperature and relative humidity were 25°C and 50%, respectively. Error bars depict 1 standard deviation calculated from three measurements. CO content ($\mu\text{l/g}$) in non-irradiated sample is indicated by a dotted line.

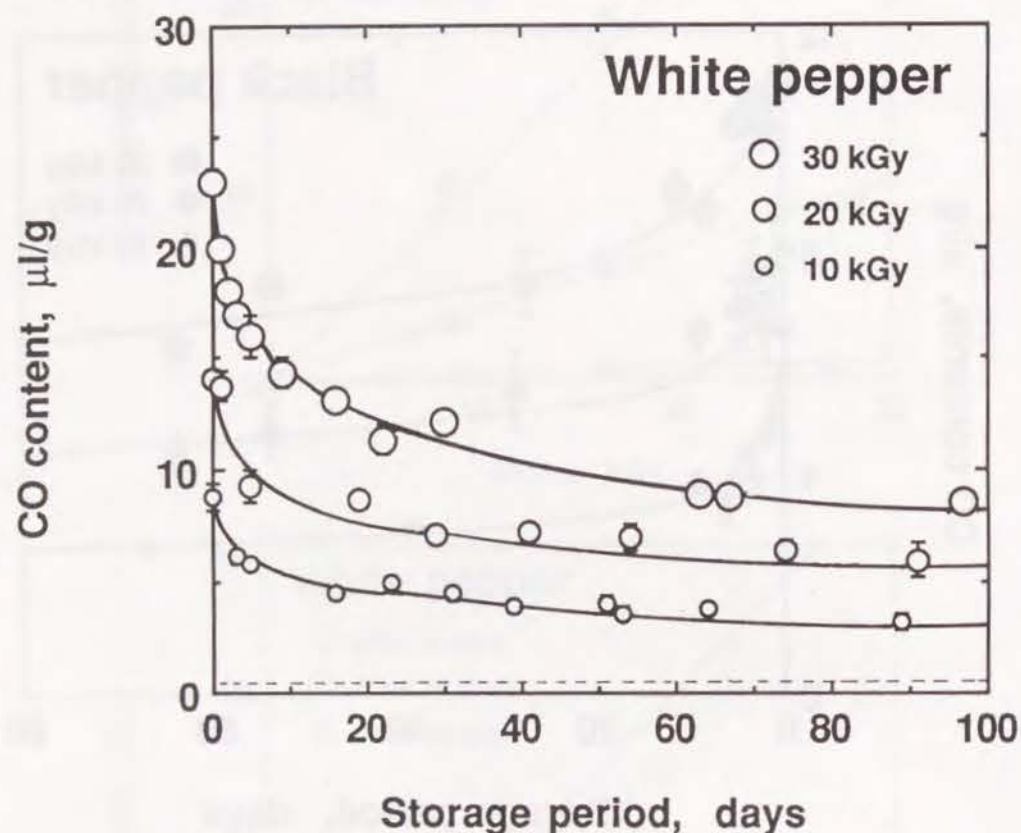


Fig. 4-4 Amount of CO (μ l) retained in 1 g of white pepper vs days after irradiation at 10, 20, 30 kGy. The storage temperature and relative humidity were 25°C and 50%, respectively. Error bars depict 1 standard deviation calculated from three measurements. CO content (μ l/g) in non-irradiated sample is indicated by a dotted line.

ほど明確には現れなかった。線量を0～30 kGyの範囲で10 kGyずつ変化させると、COガスの保持量は保存期間にかかわらず線量と比例関係を保っており (Fig. 4-5)、COガスの減少パターンは10 kGy、20 kGy、30 kGyともに同じパターンを示した (Fig. 4-3、Fig. 4-4)。非照射の試料からもCOガスが検出されたが、両者とも2カ月保存した10 kGy照射試料10分の1以下であった。

4・4 考 察

前章において考案した粉碎システムにより、コショウ種実に保持された H_2 ガス量が再現性よく測定できることが明らかになり、この方法を用いることにより、常温での保存においては、放射線照射により生じた H_2 ガス、COガスが2カ月以上の長期にわたり種実内に保持されていることが確かめられた。以上の結果は放射線照射の検知法に要求される測定の再現性と検知期間の2点を満たすものであり、コショウ種実に保持された H_2 ガスとCOガスが放射線照射の検知の指標に十分なり得ることを示すものである。非照射の試料からCOガスが検出されることや保存温度を高めると H_2 ガスの減少が速くなることは不利な点であるが、照射試料に保持されたCOガス量は2カ月以上の保存でも非照射試料の検出量の10倍以上のレベルを保っており、温度変化による影響も少ないため十分実用に耐えるものと思われる。

以上の結果より、放射線照射コショウの検知に関する本方法の有効性は以下のようにまとめられる。

- (a) 非照射サンプルからのCOガス検出量は僅かであり、 H_2 ガスは検出されない。
- (b) ガスの発生量が線量に比例しており、線量の推測が可能である。
- (c) 10 kGy照射において H_2 ガスを指標として照射後2カ月 (22°C保存) から4カ月 (7°C保存) の検知が可能である。COガスを指標とすれば

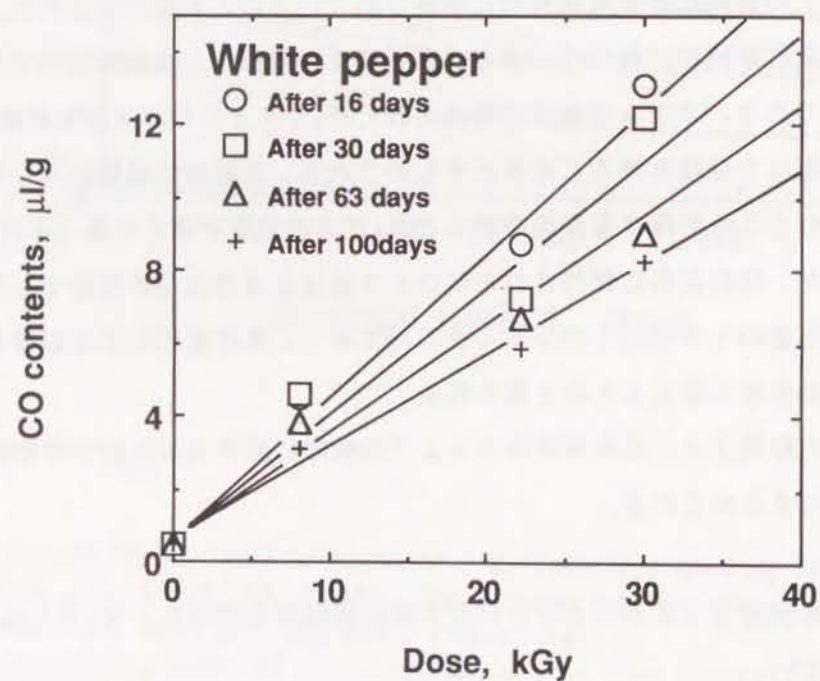
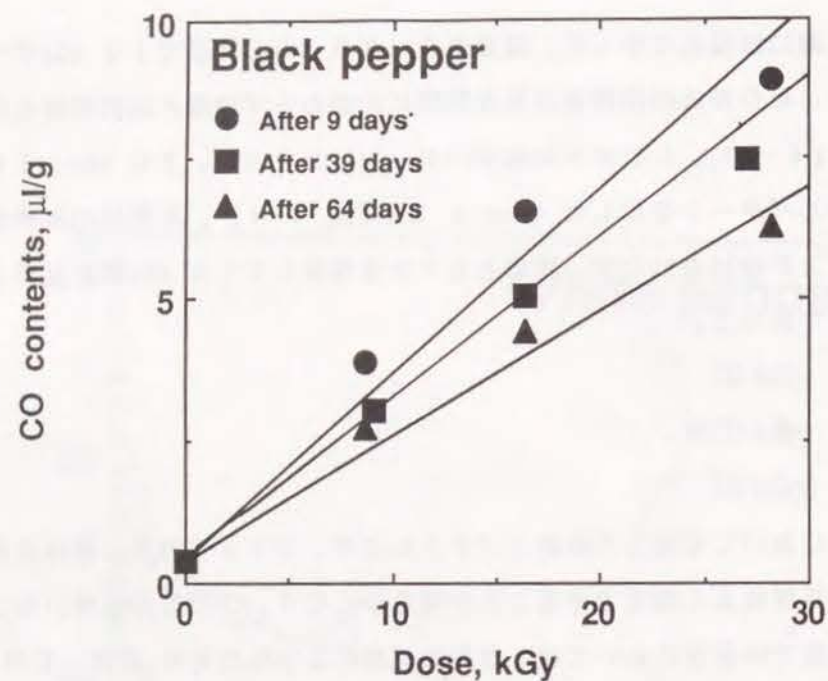


Fig. 4-5 Dose dependence of CO contents in irradiated black pepper (upper) and white pepper (lower).

1年間の検知が可能である。

(d) 測定の実現性がよい。

(e) 測定機器がガスクロマトグラフのみでよく、特別な機器を必要としない。

熱ルミネッセンス法では、5～10 kGy照射したコショウを含む7種の香辛料について、2カ月以上の検知が可能であると報告されているが (Moriarty et al., 1988)、本方法は少なくとも精度の点では充分これに匹敵し、簡便な装置で測定できる点でも実用上好ましい点である。またH₂ガスとCOガスの両方を放射線照射の検知の指標とすることができ、保存期間が2、3カ月の場合はより正確な検知が期待できる。検知できる期間が長く、1年以上保存した試料についても保持されたCOガス量の線量依存性が維持されているため、線量の推測が可能である点では熱ルミネッセンス法に優ると考えられる。

第5章 放射線照射されたコショウ以外の香辛料、乾燥食品に保持された H₂ガス、COガスを指標とする照射の検知法

5・1 はじめに

⁶⁰Coガンマ線を照射したコショウ種実中に放射線分解により生じたガスが残存し、H₂ガスで約2カ月間、COガスが約1年間検出可能であることを第3章、第4章で明らかにした。放射線照射によるH₂ガス、COガスの発生はすべての食品に普遍的におこるものであり、香辛料や穀類のなかにはコショウと形態的に類似しているものがあるため、コショウと同様なガスの残存が見られる可能性がある。そこでわが国で流通している香辛料と穀類、および実験動物飼料から代表的なものを選び、照射により発生したH₂ガス、COガスが残存するかどうかを検討した。

5・2 実験方法

5・2・1 実験材料

市販のターメリック、ナツメグ、オールスパイス、クミン、ジンジャー、赤トウガラシ、シナモン、セージ、パプリカ、ガーリック、オニオン、精白米（全粒）、小麦（玄穀）、実験動物飼料を未粉碎（whole）の状態で購入し、実験に用いた。

5・2・2 試料の粉碎

少量の試料（10 g）の粉碎にはVibrating mill（Heiko Tl-100）を用いて、3・2・7と同様に3分間粉碎した。試料の比重が軽く、10 gの試料の体積がVibrating millの容量を越える場合には気密な条件下で粉碎可能なコーヒーミ

ル（メリタ、CG-1）（Fig. 5-1）を用いた。この場合、試料40 gを1分間粉碎し、コーヒーマルの蓋に開けたピンホールを介してヘッドスペースガスをサンプリングした。

5・2・3 試料の⁶⁰Coガンマ線照射

大阪府立大学附属研究所の照射プール内の⁶⁰Coガンマ線源（線量率1.0 × 10⁶ R/h）を用いて照射を行った。試料を入れたガラス容器、または滅菌用紙袋をステンレス製の密封容器に入れ、水中におろし、プール底の線源の位置で10 kGyの照射を行った。線量はラジオクロミックフィルム（Far West, FWT 60-00）を用いてモニターした。

5・2・4 ⁶⁰Coガンマ線を照射したWhole試料とPowder試料のH₂、COガス保持量の比較

ターメリック、ナツメグ、オールスパイス、クミン、ジンジャー、赤トウガラシ10 gをVibrating millで粉碎し、Powder試料とした。それぞれの未粉碎試料（whole試料）と粉碎により得られたpowder試料2 gをそれぞれガスサンプリング用セプタム付きの擦り合わせガラス容器（42 ml）に入れ、⁶⁰Coガンマ線を10 kGy照射した。ただし未粉碎状態における塊が2 gより重いターメリック、ナツメグについてはあらかじめ金槌で砕いてから粉碎し、内容積の大きい730 mlの容器を用い、内容積と試料の重量との関係が他の試料と等しくなるように35 gの試料を入れて照射をおこなった。照射後室温（約25℃）で静置し、照射直後と7日後のヘッドスペースガスをガスクロマトグラフィーにより分析した。保存中ガラス容器内のPowder試料のかくはんは行わなかった。

5・2・5 未粉碎の香辛料、及び乾燥食品に保持されたCOガスの定量

4・2・3で用いた香辛料に加え、シナモン、セージ、パプリカ、ガーリック、オニオン、精白米（全粒）、小麦（玄穀）、実験動物飼料をそれぞれ200 gを通気性のよい紙袋（ホギ、NH-14）に入れ、⁶⁰Coガンマ線を10 kGy照射した。

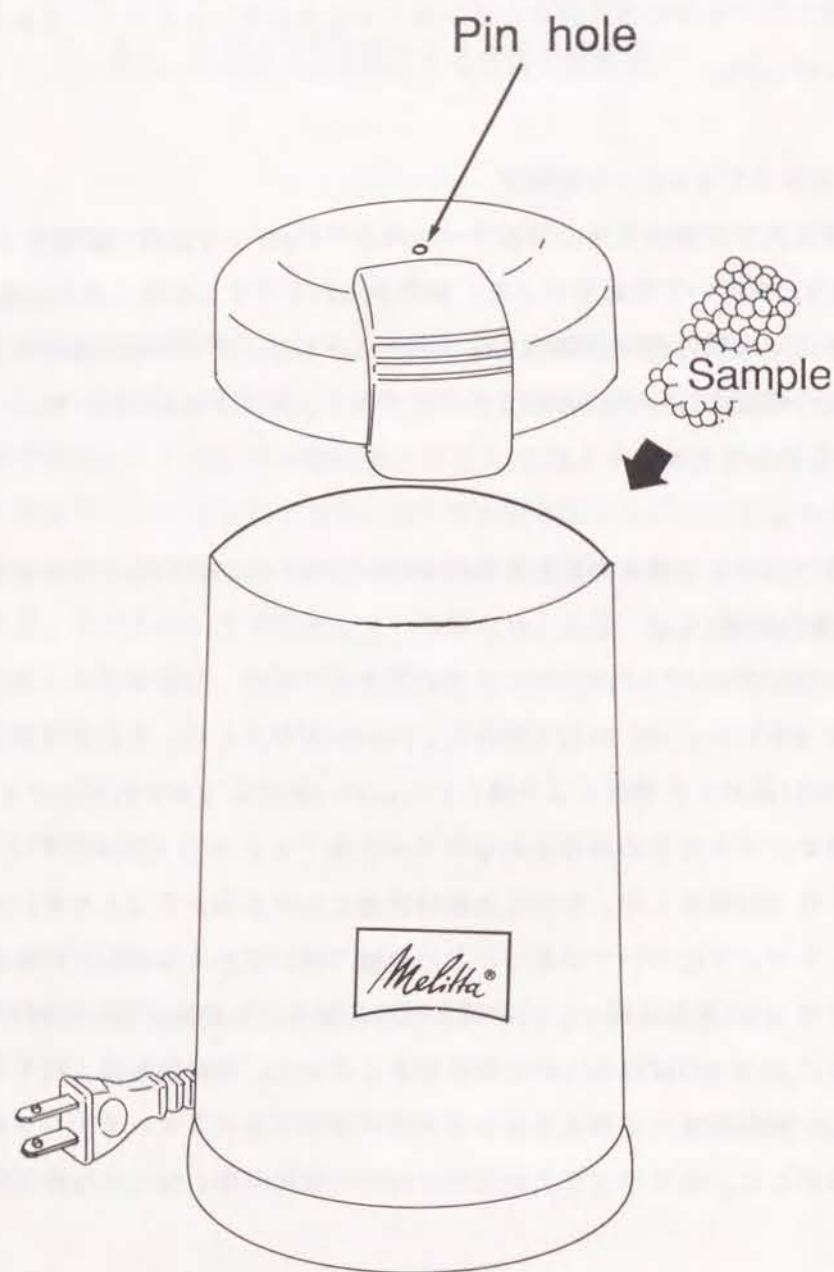


Fig. 5-1 An illustration of a coffee mill (Merita, CG-1) used for collection of radiolytic gas from γ -irradiated samples.

室温（約25℃）で2カ月保存したのち、5・2・2に示した方法により気密な条件下で試料を粉碎し、ヘッドスペースガスをガスクロマトグラフィーにより分析した。

5・3 結果及び考察

^{60}Co ガンマ線照射後、ガラス容器内のターメリック、ナツメグ、オールスパイス、クミン、ジンジャー、赤トウガラシのWhole試料とPowder試料から遊離した H_2 ガスと CO ガス量を比較した。Whole試料からの H_2 ガス遊離量は照射直後にはすでにPowder試料の97%以上の値に達し、7日後に再測定しても遊離量の増加はみられなかった（Fig. 5-2、Fig. 5-3、Fig. 5-4）。これに対して照射直後のWhole試料からの CO ガス遊離量はPowder試料よりも少なく、ナツメグとオールスパイス以外はPowder試料の60%未満の値を示した。しかし7日後の測定ではWhole試料、Powder試料ともに CO ガス遊離量は増加するとともに両者の差はちぢまり、Whole試料からの CO ガス遊離量がPowder試料の70%以下にとどまっているものはクミン、ターメリックのみであった（Fig. 5-5、Fig. 5-6、Fig. 5-7）。

以上の結果は、 ^{60}Co ガンマ線照射によって生成した H_2 ガスはこれらの香辛料の種実には保持されず、放射線照射の検知の指標にならないことを示している。しかしながら CO ガスについてはWhole試料、Powder試料にかかわらず照射後7日間で遊離量が増加していることや、クミンやターメリックにおいてWhole試料からの遊離量がPowder試料よりも少ないことから放射線照射で生じた CO ガスの保持が期待できる食品が見つかる可能性がある。そこで CO ガスの測定に的を絞り、対象をさらに広げて検討を行なった。

^{60}Co ガンマ線を10 kGy照射したターメリック、ナツメグ、シナモン、赤トウガラシ、セージ、クミン、オールスパイス、パプリカ、ガーリック、オニオン、ジンジャー、精白米（全粒）、小麦（玄穀）、実験動物飼料のwhole試料を2カ月保存して検討したところ、シナモン、クミン、精白米、小麦には CO ガ

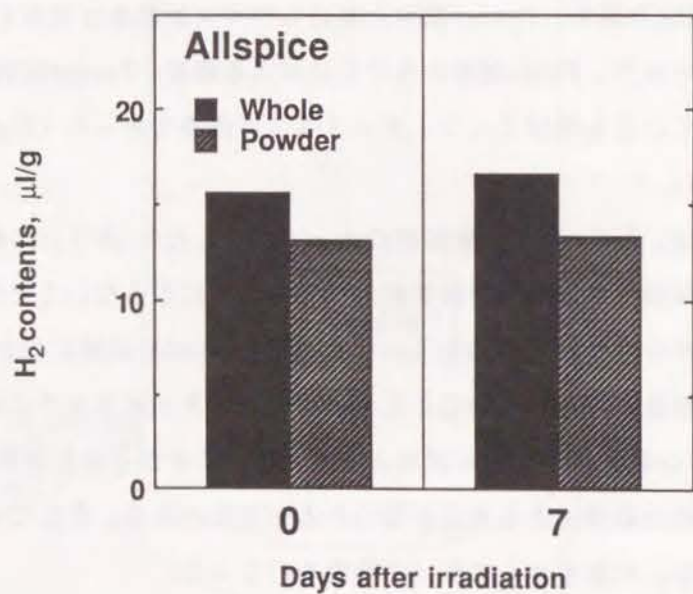
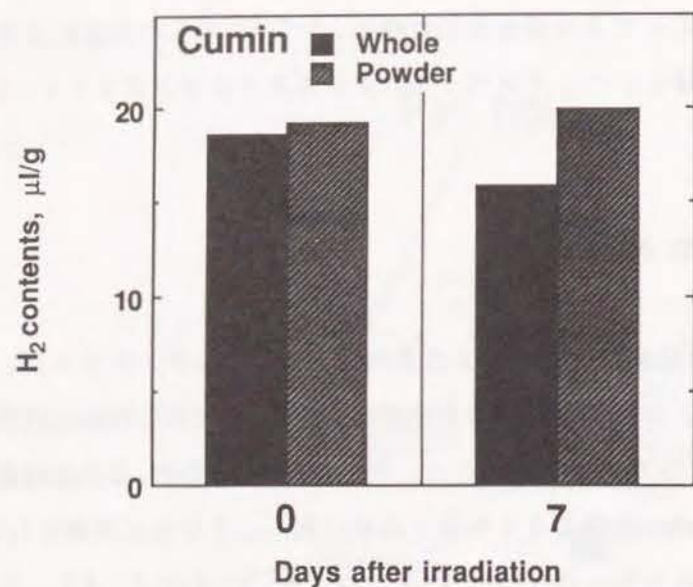


Fig. 5-2 Comparison of H_2 release between 'Whole' and 'Powder' samples of cumin and allspice irradiated at 10 kGy with ^{60}Co γ -rays. Upper: Cumin. Lower: Allspice.

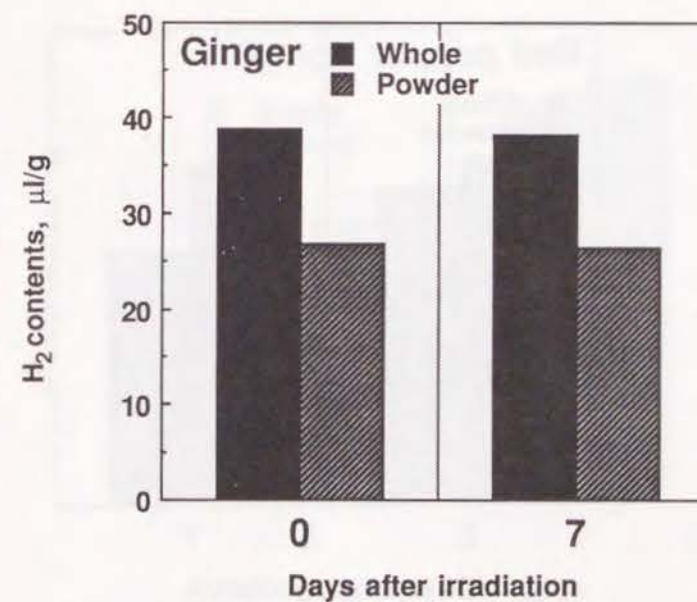
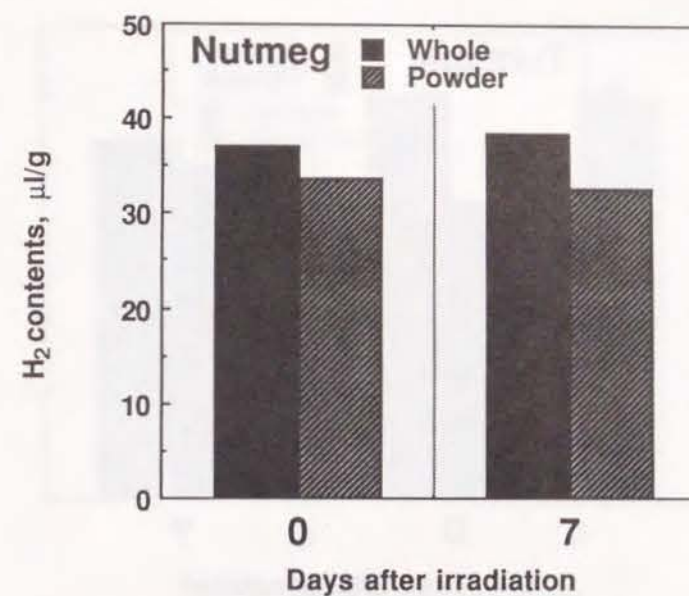


Fig. 5-3 Comparison of H_2 release between 'Whole' and 'Powder' samples of nutmeg and ginger irradiated at 10 kGy with ^{60}Co γ -rays. Upper: Nutmeg. Lower: Ginger

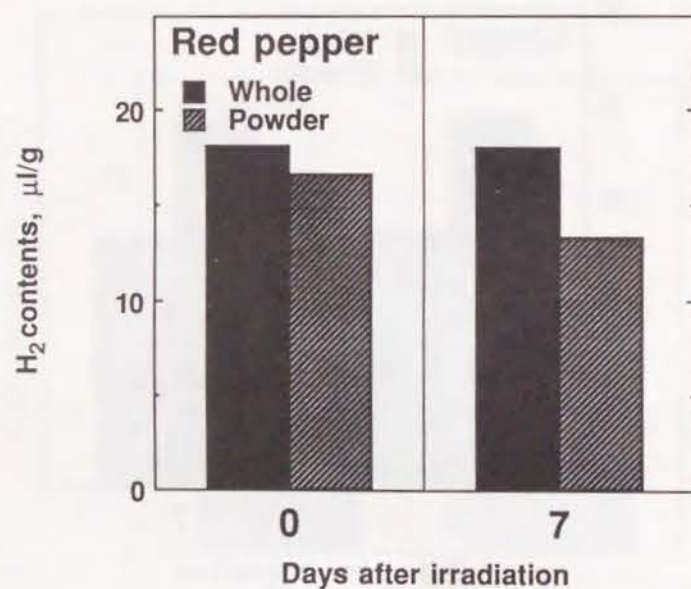
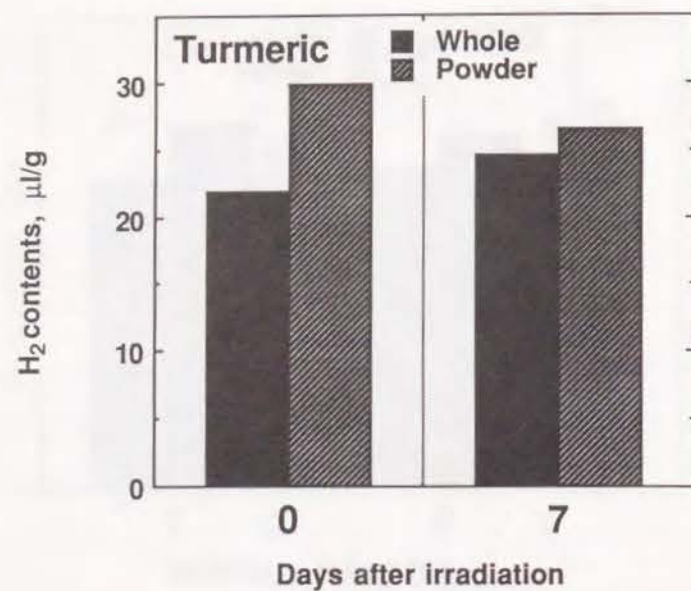


Fig. 5-4 Comparison of H₂ release between 'Whole' and 'Powder' samples of turmeric and red pepper irradiated at 10 kGy with ⁶⁰Co γ-rays. Upper: Turmeric. Lower: Red pepper

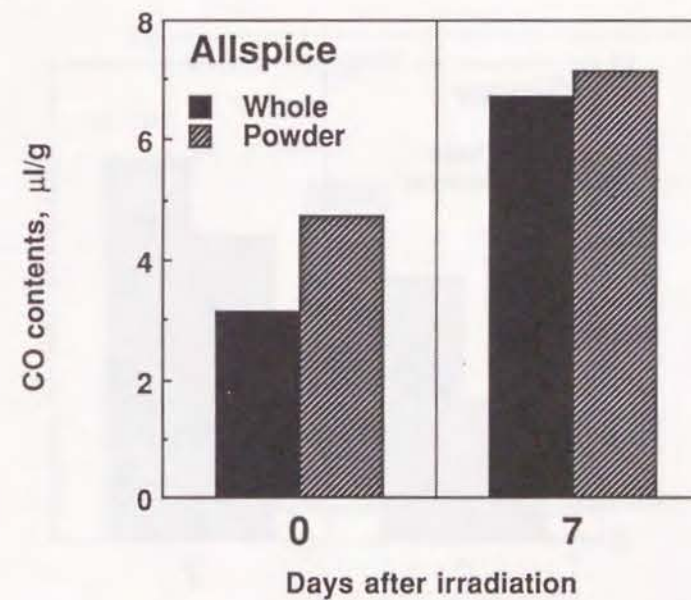
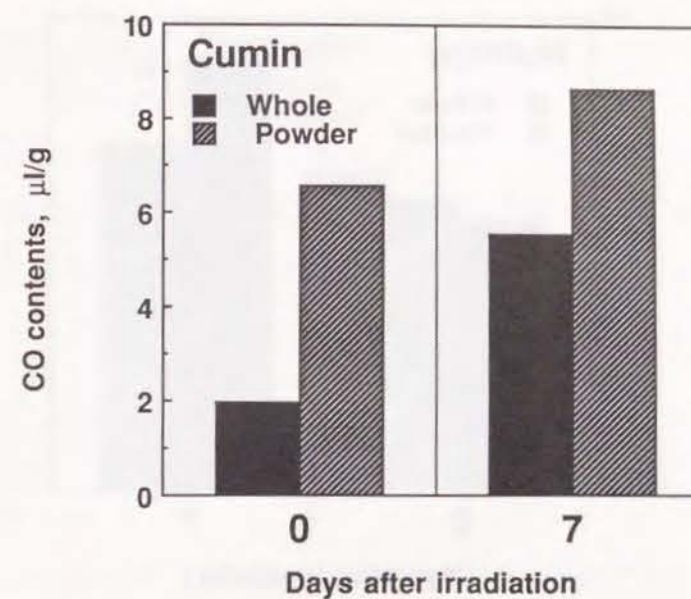


Fig. 5-5 Comparison of CO release between 'Whole' and 'Powder' samples of cumin and allspice irradiated at 10 kGy with ⁶⁰Co γ-rays. Upper: Cumin. Lower: Allspice.

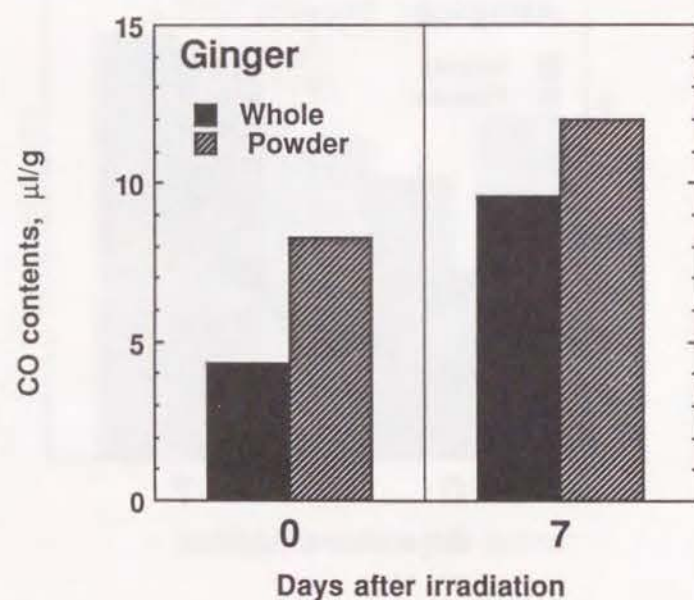
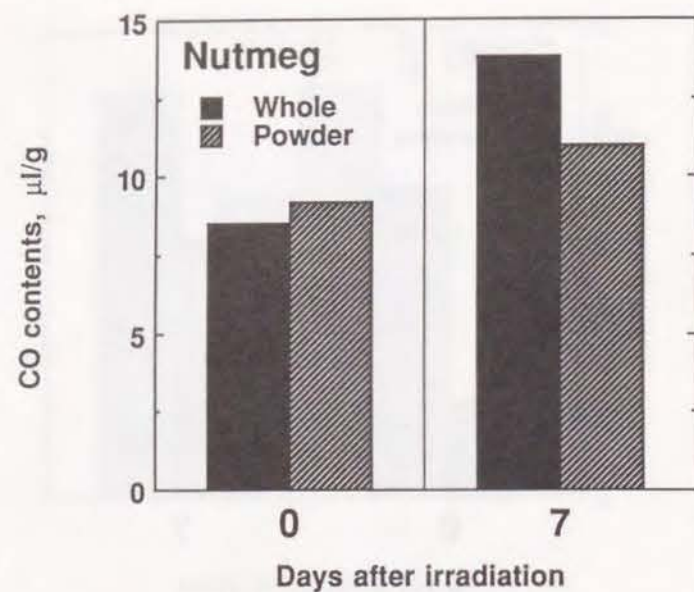


Fig. 5-6 Comparison of CO release between 'Whole' and 'Powder' samples of nutmeg and ginger irradiated at 10 kGy with ^{60}Co γ -rays. Upper: Nutmeg. Lower: Ginger

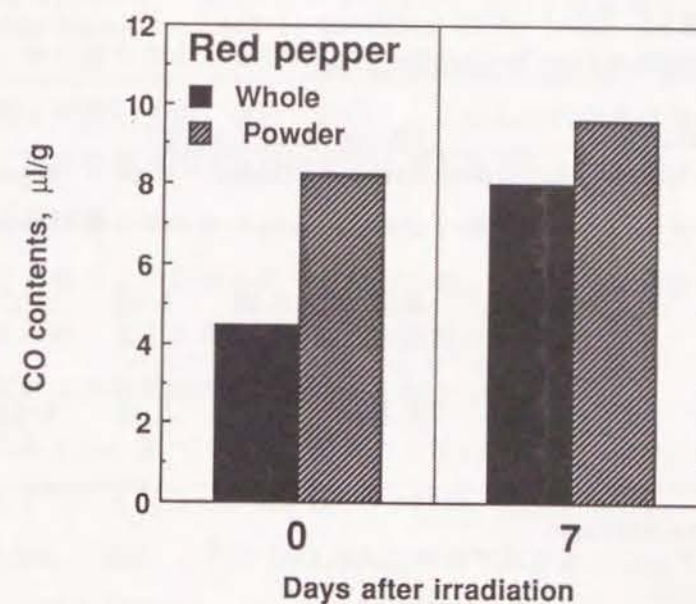
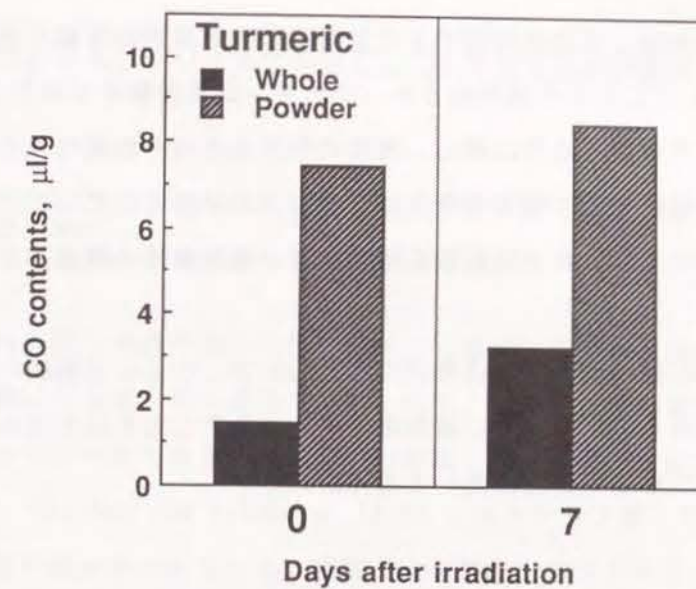


Fig. 5-7 Comparison of CO release between 'Whole' and 'Powder' samples of turmeric and red pepper irradiated at 10 kGy with ^{60}Co γ -rays. Upper: Turmeric. Lower: Red pepper

スの保持がみられ、これを指標にした放射線照射の検知が可能であった（Table 5-1）。これらの試料のうち、シナモンは乾燥樹皮であり、他は種実であるが、それぞれ異なる科に属し、種実の形状もそれぞれ異なっている。このように異質な構造を持つ種実や樹皮にCOガスが保持されていたことは、広範囲の食品においてCOガスの拡散を阻む共通の細胞構造や機構が存在する可能性がある。

従って食品の種類や見かけの性状にとらわれず、さらに広範囲の食品について検討をおこなうことにより、放射線照射により生じたCOガスの残存がみられる食品が見つかる可能性は高いと考えられる。

Table 5-1 Level of CO retained in the irradiated spices and cereals after 2-month storage

Irradiation (kGy)	CO contents ($\mu\text{l/g}$)				
	Allspice	Cinamon	Cumin	Rice	Wheat*
0	0.12	0.20	0.09	0.02	0.07
10	0.22	0.39	0.44	0.10	2.64

*42-day storage

第6章 H₂ ガス、COガスを指標とした照射冷凍食品の検知

6・1 はじめに

肉類や魚介類の流通や保存の際に問題になるのは微生物汚染による腐敗に加えて病原菌による食中毒の誘発である。食肉、食鳥類由来の食中毒の代表的なものはサルモネラ症であるが、欧米では最近、より低温で生育可能なキャンピロバクター（Archer and Krenberg, 1985）、リステリア菌（WHO, 1988）、などによる食中毒が増加している。米国では年間約二万五千件のサルモネラ菌による食中毒が報告されており、死亡者数は二千人を越えるといわれている（Archer and Krenberg, 1985）。一方魚介類においては腸炎ビブリオ菌による汚染が多く、特に魚介類が主要なタンパク源となっているわが国では食中毒全体に占める割合が多い（余、本田、1988）。これらの汚染菌は凍結下では増殖しないため、現在先進諸国では腐敗や食中毒を防ぐために肉類や魚介類の流通は主として凍結状態で行われている。しかし、凍結下においても微生物は数カ月以上も生存可能なことが知られており（小嶋、1970）、解凍後急速に増殖する恐れがあるため、なんらかの殺菌処理を必要とする。

放射線照射は冷凍食品の温度上昇の心配がないことに加え、比較的高線量の照射でも生鮮食品に比べて悪臭が発生する恐れが小さいので、有効な殺菌法として期待されている（Lewis and Corry, 1991; Mulder et al., 1977; Nerkar and Bandekar, 1990）。FAO/IAEA/WHO合同専門家委員会では7 kGyまでの照射でサルモネラ菌を滅菌でき、安全性に問題はないと勧告している（WHO, 1981）。また冷凍魚介類については1～2 kGyの照射で病原菌の殺菌が十分可能である（Kampelmacher, 1989）。1990年までに家禽肉の照射は米国を含め15カ国、生畜肉の照射は3カ国、水産物の照射は生鮮物、加工物を含めて12カ国で許可されている（Table 1-1 参照）。フランスでは電子線を用いた実用照射

(Sadat and Vassenaix, 1990) がすでに始まっており、照射冷凍食品の流通が始まる日も遠くないものと思われ、流通管理のための放射線照射の検知技術の開発が望まれている。

肉類や魚介類の放射線照射の検知にはこれまでにいくつかの方法が提案されており (Meier et al., 1990; Nawar and Balboni, 1970; Oduko and Spyrou, 1990; Dodd et al., 1988)、現在有望視されているものは、骨付肉の骨の部分や甲殻類、貝類の殻に残存しているラジカルを ESR により計測する ESR 法 (Dodd et al., 1988) と脂肪の放射線分解によって生じる照射特有の揮発性アルカン類、アルケン類をガスクロマトグラフィーで分離定量する脂肪-揮発性炭化水素法 (Nawar and Balboni, 1970)、またはシクロブタノン類を GC-MS で分析同定する脂肪-シクロブタノン法 (Stvenson et al., 1990) である。

前章において香辛料のガンマ線照射により生じた H_2 ガスや CO ガスが長期にわたり種実内に保持されており、放射線照射の検知の指標になることを明らかにしたが、冷凍食品は氷で覆われているため、照射により生じたガスが氷中に保持される可能性がある。実際、年代の異なる極地の氷に保持された大気的气体分析により、大気組成の変遷が明らかにされており、冷凍食品のガス分析をおこなえばこれと同じ考え方で照射の有無を検知することが可能であると考えられる。

そこで冷凍肉類、冷凍魚介類のなかから数種の食品を選び、気密な容器の中で解凍させ、 ^{60}Co ガンマ線照射試料から H_2 ガス、 CO ガスが検出されるかどうか検討し、これが放射線照射の検知の指標となることを明らかにした。

6・2 実験方法

6・2・1 実験材料

市販の骨無し牛肉、豚肉、鶏肉、及び冷凍ムキエビ、冷凍タラ、冷凍カキを用いた。肉類は冷凍庫内で凍結し、実験を行うまで $-20^{\circ}C$ で保存した。冷凍魚介類はそのまま $-20^{\circ}C$ で保存した。

6・2・2 放射線照射

凍った試料 (約 50 g) をビニール袋に入れ、細かく砕いた氷と食塩を寒剤として用い、共に発泡スチロール製の容器に入れ、 $-20^{\circ}C$ 以下に保ちながら ^{60}Co ガンマ線を線量を変えて照射した。線量測定はラジオクロミックフィルム (Far West, FWT 60-00) を用いて行った。照射後、試料は再び $-20^{\circ}C$ で貯蔵した。照射中及び保存中はビニール袋内部のヘッドスペースガスが自由に拡散できるようにビニール袋は開封しておいた。

6・2・3 解凍による試料からのガス回収と分析

一定期間保存した試料から 5 g を冷凍包丁 (南蛮船 SHC、堺) により凍ったまま切り出し、水 10 ml とともにガスサンプリング用バイアル (容量 30 ml) に入れ、電子レンジ (三菱 RR-609) により加熱解凍した (Fig. 6-1)。温度は加熱直後のバイアルを発泡スチロールで保温しながら温度計の測定素子を密着させて測定した。

以上の条件を用いて肉類の場合は $50^{\circ}C$ 、冷凍エビ、冷凍タラの場合は $60^{\circ}C$ に、冷凍カキの場合は $20^{\circ}C$ に加熱した。加熱後ボルテックスミキサーでバイアルを 10 秒かくはんして試料と水とを混ぜ合わせたのち、ガスタイトシリンジを用い、ヘッドスペースガスをガスクロマトグラフィーにより分析した。ガスクロマトグラフの分離カラムは Molecular sieve 13X を用い、 H_2 ガスは TCD 検出器により検出し、 CO ガスはメタナイザーによりメタンに還元し、FID 検出器により検出した。試料の解凍により遊離した H_2 ガス、 CO ガスのうち、バイアルに加えた水 10 ml に溶解するガスの割合は、これらのガスの水に対する溶解度の値 (化学便覧、1975) から、ヘッドスペースに含まれるガスの 1% 以下となる。従って本実験においては水中の溶存ガス量は考慮せず、試料 5 g から遊離したガスはすべてバイアルのヘッドスペース (20 ml) に均等に分布しているとみなして測定し、試料 1 g あたりのガス保持量を求めた。

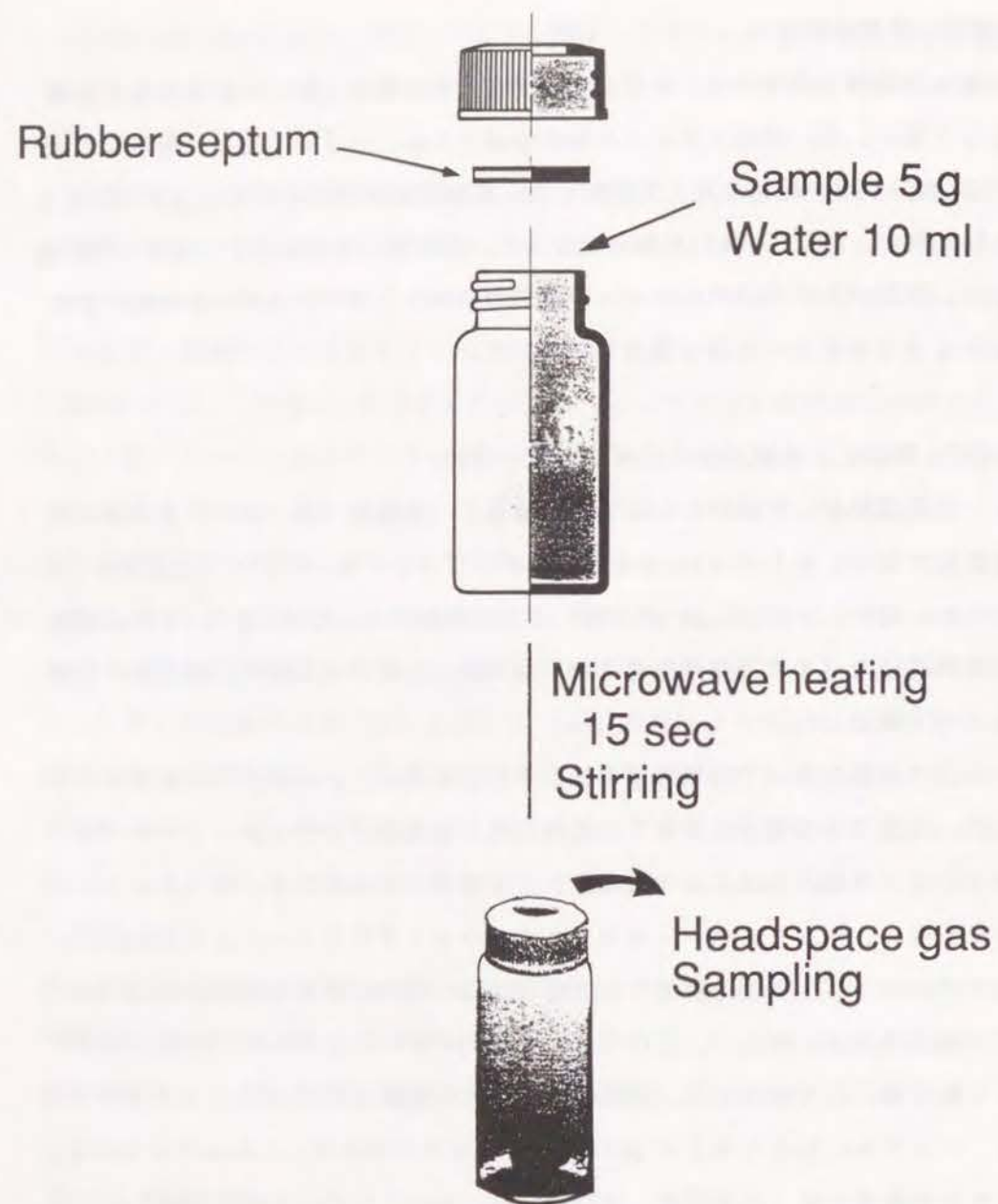


Fig. 6-1 Collection of radiolytic gas from γ -irradiated frozen meat, poultry and seafood.

6・2・4 牛肉からのミオグロビンの抽出

牛肉からのミオグロビンの抽出はWolfらの方法を参考にし、一部改変しておこなった (Wolf et al., 1978)。-20℃で保存しておいた凍結牛肉 5 gを 30 mMリン酸緩衝液 (pH 6.0) 5 mlとともにVibrating mill (平工製作所、T1-100) にいれ、液体窒素で凍結させたのち、30秒間粉碎した。得られた粉碎物を2重のガーゼでろ過し、さらにニトロセルロースフィルター (Millipore, HAWP 025, Pore size: 0.45 μ m) でろ過して抽出液とした。抽出液のミオグロビン濃度はWolfらの方法に従い、COガスを通気してオキシミオグロビンをカルボキシミオグロビンに変換したのち、578 nmの吸光度から分子吸光係数 12.2を用いて算出した。抽出後ガーゼ上に残った残渣は回収し、-20℃で保存して実験に用いた。

6・2・5 ミオグロビン抽出後の残渣のCOガス保持力の検討

-20℃で保存していたミオグロビン抽出後の残渣 1 gにミオグロビン (0.07 mM) を含む抽出液 5 mlを加えた試料をガスサンプリング用バイアル (容量 30 ml) に密封し、-20℃で凍結したのち、 ^{60}Co ガンマ線 6 kGyを照射した。7日間-20℃で保存したのち、凍結状態でヘッドスペースガスを分析して試料から遊離したCOガス量を求め、続いて6・2・3の方法により試料を解凍して試料内部に保持されているCOガス量を求めた。これらの測定値を加えた量をCOガスの総発生量とし、この値と試料内部に保持されたCOガス量から試料内での保持率を算出した。対照として抽出液の代わりに抽出に用いたリン酸緩衝液 5 mlを加えた試料について同様の検討を行い、COガスの保持率を比較した。

6・3 結 果

6・3・1 肉 類

解凍後のガス分析の結果、非照射の試料からは微量のCOガスのみが検出さ

れ、H₂ガスは検出されなかった (Table 6-1)。

Table 6-1 Gas contents in the non-irradiated frozen meat and poultry

Sample	Gas contents ($\mu\text{l/g}$)	
	H ₂	CO
Chicken	ND	$0.012 \pm 0.002^*$
Pork	ND	0.033 ± 0.012
Beef	ND	0.008 ± 0.002

*The error is 1 standard deviation.
ND: Not detected.

H₂ガスは照射試料中にもほとんど残存せず、1ヶ月以上の保存で検出されるのはCOガスであった。COガスの量は線量の増加に従って増加し、貯蔵期間を長くしてもガス量はほとんど減少せず、照射後50日程度の試料と1年以上経過した試料とを比較しても線量依存性には変化がみられなかった。照射後1年以上経過した試料と非照射の試料に保持されたCOガス量を比較したところ、測定をおこなった最低線量 (1.3 kGy: 鶏肉についての米国での許可線量 (Federal Register, 1990) の約40%) においても照射試料の残存COガス量は非照射の4倍以上の値を示し、COガス量を指標として、1年以上の肉類の放射線照射の検知と線量の推定が可能であることが判明した (Fig. 6-2)。

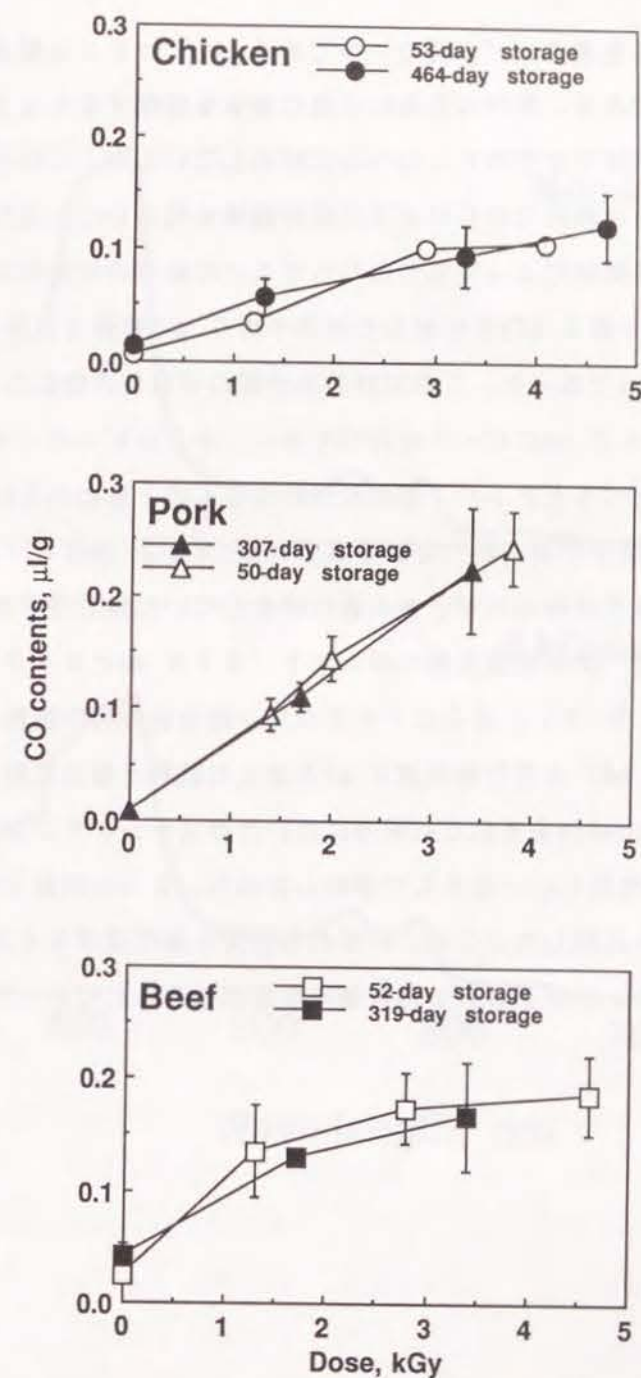


Fig. 6-2 CO contents in irradiated frozen chicken, beef and pork after storage for indicated times at -20°C as a function of doses. The amounts of CO are expressed in terms of the volume of CO at 25°C and 1 atm liberated from one gram of frozen sample. Error bars depict 1 standard deviation calculated from three measurements.

肉に含まれる色素タンパク質の一つであるミオグロビン^①は酸素と結合するヘムタンパク質であり、筋肉の収縮に必要な酸素を確保するキャリアとしての機能を持つ。酸素はミオグロビンのヘムに結合しているが、COと容易に置換する。そこで照射試料内でのCOガスの保持機構を明らかにするために、ミオグロビンと放射線照射によって生じたCOガスとの結合の可能性について検討した。⁶⁰Coガンマ線5 kGyを照射した冷凍牛肉5 gの照射2日後のCOガス保持量は12.3 μlであった。この試料の抽出液の可視部の吸収スペクトルは580 nmと542 nmにピークを持つオキシミオグロビンのパターンを示し、非照射試料と比べるとタンパク質の変性によるものと思われるSoretピーク(418 nm)の減少がみられたが、580 nmと542 nmのピークについては照射の有無による差はみられず、ヘム鉄に結合していた酸素分子がCOに置換したことを示すピークの短波長側へのシフト(578 nmと540 nm)はみられなかった(Fig. 6-3)。さらにミオグロビン抽出後の肉の試料1 gにミオグロビン(0.07 mM)を含む抽出液5 mlを加えた試料と抽出に用いたリン酸緩衝液5 mlを加えた試料をそれぞれ解凍に用いたガスサンプリング用バイアル(容量30 ml)に密封し、-20℃で凍結したのち、6 kGy照射して7日後のCOガスの保持率を比較したところ、いずれも総発生量のほぼ90%のCOガスが保持されており、ミオグロビンの有無による差はみられなかった(Table 6-2)。

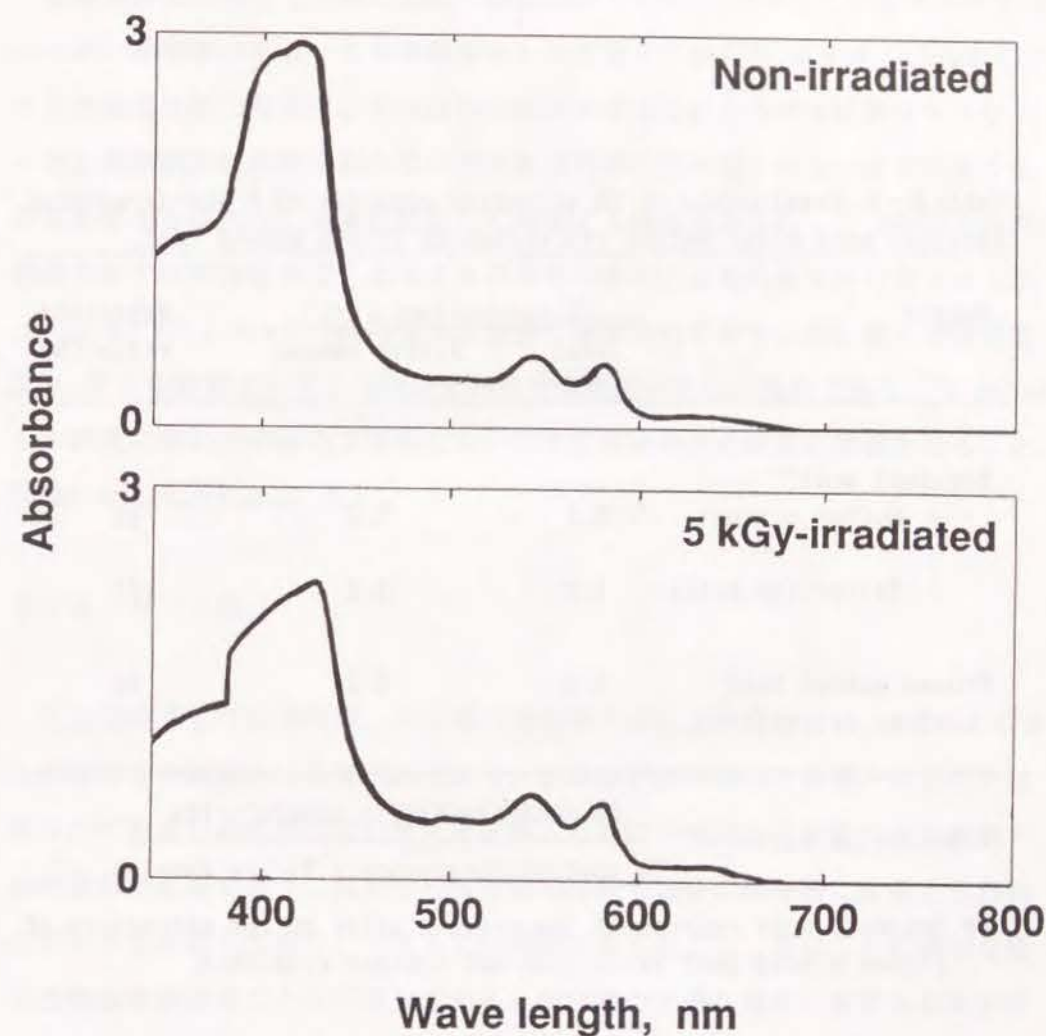


Fig. 6-3 Absorption spectra of buffer extract from ⁶⁰Co γ -irradiated and non-irradiated frozen beef.

Upper: Non-irradiated. Lower: 5 kGy-irradiated.

Table 6-2 Examination of CO retention capacity of 6 kGy-irradiated residual meat after buffer extraction of frozen minced beef.

Sample	CO production(μ l/g)		Retention ratio*(%)
	Total	Within sample	
Residual meat**			
+ Buffer extract	3.1	2.8	89
+ Extraction buffer	1.8	1.6	91
Frozen minced beef (before extraction)	0.3	0.2	89

$$\text{* Retention ratio} = \frac{\text{CO contents(Within sample)} \times 100}{\text{CO contents(Headspace + Within sample)}}$$

** Residual meat represents the residue after buffer extraction of frozen minced beef which does not contain myoglobin.

6.3.2 冷凍魚介類

冷凍魚介類の場合も肉類と同様、照射試料からは H_2 ガスとCOガスが検出されたが、非照射の場合、56日間保存した冷凍タラから $0.018 \mu\text{l/g}$ のCOガスが検出されただけで、それ以外の試料からはこれらのガスは検出されなかった。照射試料に保持されたCOガス量は肉類に比べるとばらつきが大きくなる傾向がみられたが、線量に依存して増加する傾向がみられ、1 kGy以上の放射線照射では照射後少なくとも2カ月程度の検知と線量の推定が可能であった(Fig. 6-4)。 H_2 ガスは肉類よりも長く保持されており、照射後2週間程度は H_2 ガスを指標として1 kGy以上の放射線照射の検知が可能であり、5 kGy以上の線量に限れば照射後2カ月においても放射線照射の検知の指標となることを見いだした(Fig. 6-5)。

6.4 考 察

以上の結果より冷凍肉類、魚介類の放射線照射により生じた H_2 ガスとCOガスが凍結した組織内に保持されており、放射線照射の検知の指標となることは明らかである。再現性のよいデータを得るためには解凍する試料の量や加熱方法の選択が重要であり、試料中の残存菌の活動や成分の熱分解によると思われるガス発生を防ぐために、できるだけ加熱時間を短くし、食品ごとに適切な最終加熱温度を選ぶことが不可欠である。短時間で十分な温度に加熱するためには電子レンジのマイクロウェーブの使用が適当であり、さらに水と試料を共存させることにより試料の均質な加熱が可能となった。30 mlのガスサンプリング用バイアルを用いる場合には試料5 gとともに水10 mlを加えて加熱するのが最適であった。今回用いた解凍によるガス分析法ではガスサンプリング用バイアルに入れるために5 gの試料を切り出す操作が不可欠であるが、10 mlの水に完全に浸り、バイアルの口径15 mmのサイズに合わせるためには直径10 mm、長さ20 mm程度の小さいブロックを切り出さなければならないため、切

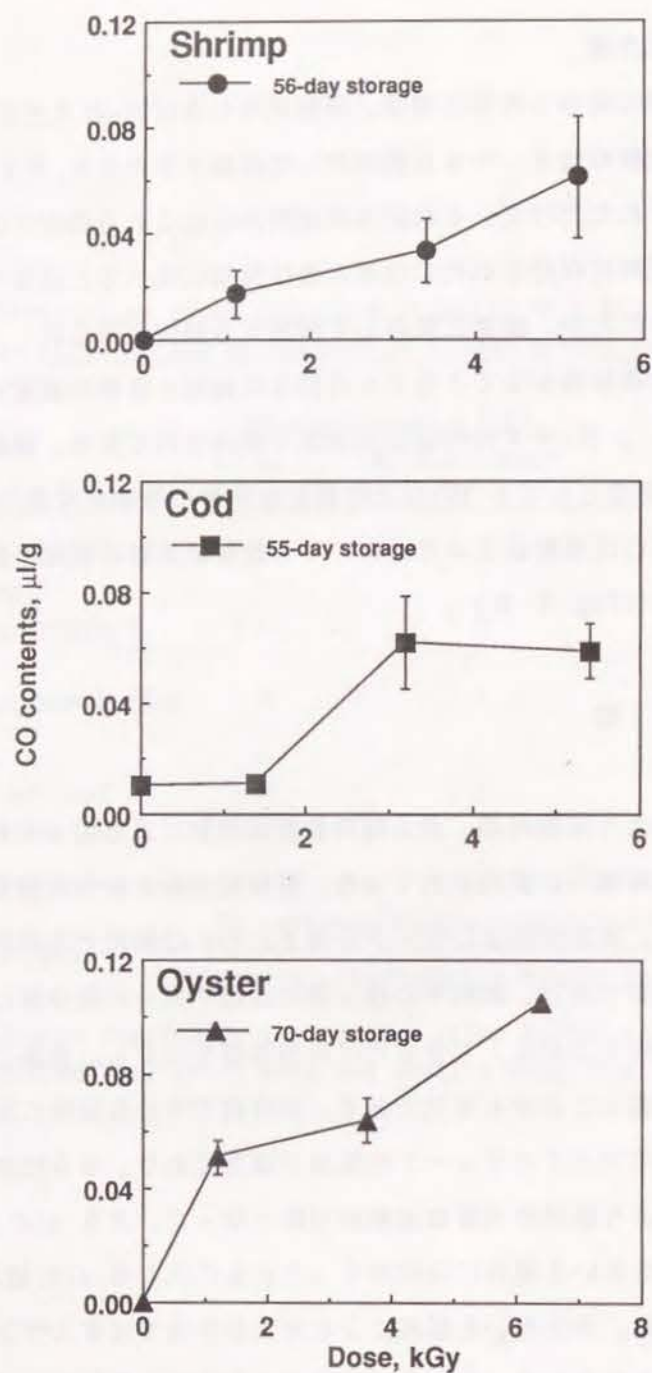


Fig. 6-4 CO contents in irradiated frozen shrimp, cod and oyster after storage for indicated times at -20°C as a function of doses. The amounts of CO are expressed in terms of the volume of CO at 25°C and 1 atm liberated from one gram of frozen sample. Error bars depict 1 standard deviation calculated from three measurements.

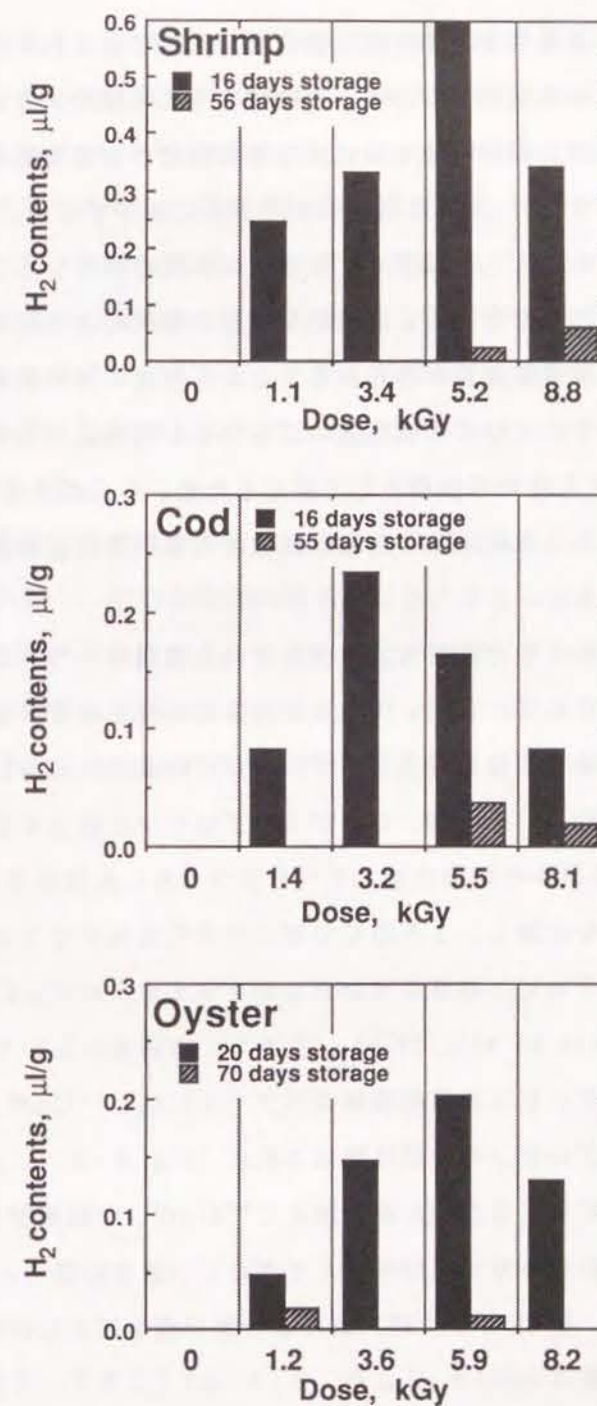


Fig. 6-5 H_2 contents in frozen shrimp, cod and oyster irradiated at several doses after storage for indicated times at -20°C . The amounts of H_2 are expressed in terms of the volume of H_2 at 25°C and 1 atm liberated from one gram of frozen sample.

口からガスが逃げる恐れがある。特に魚介類についてはこれがガス量のばらつきの一因となっている可能性がある。今後はさらに容量の大きいバイアルを使用し、試料の切り出し操作を最小限にする等の検討が有効であると考えられる。

冷凍肉類に残存する H_2 ガスは照射後すみやかに減少するが、COガスは照射後1年以上たってもほとんど減少せず、安定に保持されている。また非照射の試料からのガス検出量が少なく、比較的低線量の照射によってもガスが検出され、実用線量域で線量依存性がみられることから精度の高い検知が期待できる。冷凍魚介類についてはCOガス検出量のばらつきが肉類よりも大きい、照射後1カ月は H_2 ガスも検知の指標として使えるため、COガスを指標とした場合の精度の低下を補うことにより、肉類と同程度の長期間の放射線照射の検知が可能が期待できる。

凍結肉の組織内にCOガスが安定に保持される機構の一つとしてミオグロビンとの結合が考えられる。最近、肉色の保持のためにCOガスを添加した雰囲気中で肉類を保存する技術が開発されているが(Mcneill et al., 1987; Moral et al., 1990)、その際、COがミオグロビンと結合することが確認されている。Wattsらは牛の挽肉に対して ^{14}C でラベルした放射性COガスのミオグロビンへの移行を追跡し、1%のCOガスを含む大気中で72時間保存した場合にオキシミオグロビンの30%がカルボキシミオグロビンに変換されると報告している(Watts et al., 1978)。しかし、本研究においては、冷凍牛肉から抽出したミオグロビンの可視吸収スペクトルには、 ^{60}Co ガンマ線照射によるカルボキシミオグロビンの生成は検出されず(Fig. 6-3)、また抽出後の肉の試料にミオグロビンを含む抽出液を加えて ^{60}Co ガンマ線照射をおこなっても、バイアル内の試料のCOガス保持率はミオグロビン抜きの場合と変わらなかった(Table 6-2)。 ^{60}Co ガンマ線照射により抽出液を加えた肉の試料から発生したCOガスの総量はTable 6-2より、 $3.1 \mu l$ ($25^\circ C$ 、1気圧)であり、30 mlのバイアル内のCOガス濃度は約0.01%となる。これはWattsらの用いたCOガス濃度の100分の1に相当し、0.01%のCO濃度ではオキシミオグロビンの0.3%のみがカルボキシミオグロビンに変換する。このレベルの

変化を吸収スペクトルや試料内のCOガス保持量の変化として検出することは困難であり、さらに凍結試料内におけるCOガスの拡散速度はWattsらの条件に比べてはるかに小さいことを考慮すると、ミオグロビンに結合した O_2 のCOへの置換はより起こりにくいと推測される。

以上の考察から、冷凍肉類のCO保持力に対するミオグロビンの寄与は小さく、主として組織内の凍結水分子の結晶構造がCOガスの拡散を阻害する有効なバリアーとして機能しているものと考えられる。肉類と魚介類という異なった種類の冷凍食品においてもCOガスの残存がみられたこともこの可能性の正しさを支持している。

従って冷凍食品であればいかなるものでも放射線照射により生じたガスが残存する可能性が高く、有効な検知の指標となると考えられる。ESRのコストや試料調製の煩雑さを考えると、ガスの検出を指標とする本法は、試料の調製が簡便で、測定装置も比較的安価なガスクロマトグラフを用いるため、冷凍食品一般に適用可能な汎用性の高い検知法になり得ることが期待される。

第7章 総 括

食品の放射線照射の安全性について国際機関の安全宣言から10年以上たち、食品照射を許可する国も30カ国以上に増えたのにかわらず、放射線照射の実用化や商業化の速度が遅いのは、食品の放射線照射の安全性の一般消費者への受け入れがまだ進んでいないためであると考えられる。この原因の一つには、食品の放射線照射の安全性についての論争に決着がつかず、一般消費者に食品照射に対する懸念を呼び起こしていることがある。

本研究においては食品照射の安全性に対する第一の懸念であるにもかかわらず実験データの乏しい誘導放射能の問題と放射線照射食品の管理に必須の検知の問題を取り上げ、食品照射への需要が最も期待される香辛料を用いて以下の検討を行った。

まずコショウを10 MeV電子線で照射した場合の(γ , n)反応と生じる可能性のある放射性核種を調査し、実際に100 kGyの過剰照射をおこなったコショウを放射能測定し、誘導放射能が検出されないことを確認した。さらにコショウ中の(γ , n)反応の標的となる元素からCu、Zn、Cd、Sn、Sb、Cs、Baを選び、それぞれの硫化物、塩化物、または硫酸塩を実際にコショウに含まれる量の 10^6 倍を添加した試料について検討することにより、コショウの10 MeV電子線照射により(γ , n)反応が生じることを実証した。また検出された短寿命の ^{111m}Cd 、 ^{123m}Sn 、 ^{122}Sb 、 ^{137m}Ba 、 ^{132}Cs の放射能から天然のコショウに生じる誘導放射能を見積り、理論計算値と矛盾しないことを確認するとともに、人体に及ぼす影響をICRPの勧告値により見積り、生物影響は無視できることを証明した。さらに赤トウガラシ、ジンジャー、ターメリックについての放射能測定の結果から、コショウで得られた結果が他の香辛料にも適用できることを示した。(第2章)。

つぎに ^{60}Co ガンマ線を照射したコショウ種実放射線分解により生ずる H_2 と CO ガスが保持されていることを初めて見いだした。このとき温度上昇によるガスの遊離は小さく、外部からガスを与えた場合に吸着はみられなかったことから、これらのガスは種実の細胞構造のために遊離しにくい状態にあると結論した。ガスの採取可能な気密な粉碎容器を考案し、種実を粉碎したところ、粉碎による細胞構造の破壊により順次ガスが放出されること、ガス保持には少なくとも粒径1 mm以上の構造体が必要であることを明らかにした(第3章)。またこの粉碎容器を用いることにより、種実に保持されたガスを精度よく定量できることを確認し、10~30 kGyのガンマ線照射においてガスの保持量は線量に比例すること、ガンマ線照射後 H_2 では2ヶ月程度、 CO ガスでは1年以上保持されていることを見いだした。以上の検討から、これらのガスがコショウの放射線照射の検知の有効な指標となり、実用性の高い検知法が可能であることを証明した(第4章)。さらにこの方法がシナモン、クミン、白米、小麦にも適用できることを示した(第5章)。

さらに ^{60}Co ガンマ線を照射した冷凍肉類や魚介類に保持された H_2 ガスと CO ガスを分析するための気密な容器の中での解凍法を考案し、放射線照射された冷凍肉類や魚介類について検討した。照射直後の冷凍鶏肉、牛肉、豚肉からは H_2 ガスと CO ガスの両方が検出されたが、 H_2 ガスは保存中に急速に減少し、1ヶ月以上の保存で検出されるのは主に CO ガスであった。 CO ガスの量は線量の増加に依存し、貯蔵期間を長くしてもガス量はほとんど減少せず、照射後1年以上たっても十分検知が可能であった。さらに冷凍ムキエビ、カキ、タラについても検討を行ったところ、一ヶ月程度の保存でも H_2 ガスが十分残存し、 H_2 ガスと CO ガスの両方による検知が可能であることを明らかにした。以上の検討から冷凍食品の種類を問わず、放射線照射により普遍的にガスが保持され、放射線照射の検知の指標となる可能性が示唆された(第6章)。

食品の放射線照射の安全性の検討において誘導放射能は最も基本的な問題であるにもかかわらず、これまで実用上用いられる条件においての試験データの集積はほとんどおこなわれていなかった。本研究により国際機関により認められている放射線のエネルギー範囲内(10 MeV)で初めて誘導放射能に関する

引用文献

試験データが得られ、安全性が示されたことは、従来用いられてきた理論計算の正しさが証明されたことになり、国際機関の見解の信頼性が高まるもの考えられる。H₂ガス、COガスは食品や有機物の放射線分解生成物の多量成分の一つであることは以前から知られていたが、生成とともに速やかに外部へ拡散するため、放射線照射の検知の指標にはなり得ないと考えられてきた。しかし、本研究により、香辛料と冷凍食品において放射線照射により生じたH₂ガス、COガスが食品内に保持され、放射線照射の検知の指標になり得ることが初めて明らかになった。本法は測定系が簡便で安価なため、コストや実用性の点ですでに提案されている検知法に比肩するものであり、食品の放射線照射の安全管理や放射線照射食品の流通管理をおこなう上で有力な技術となることが期待できる。

本研究で得られた成果が、食品の放射線照射の是非についての正しい判断に寄与することを期待する。

- Advisory committee on irradiated and novel foods (1986) Report on the safety and wholesomeness of irradiated foods, Department of Health and Social Security; Ministry of Agriculture, Fishery and Food; Scottish Home and Health Department; Welsh Office; Department of Health and Social Services, Northern Ireland.
- Archer, D. L. and Krenberg, J. E. (1985) J. Food Prot. 48: 887-894.
- Ashbby, V. J. and Catron, H. C. In "Tables of Nuclear Reaction Q Values", University of California, UCRL-5419 (Feb. 10, 1959).
- Becker, R. L. (1977) Radioactivity induced in foods by 10-MeV electron irradiation; Final Report under Contract DAGG17-76-0060 U.S. Army Natick Research and Development Command, Natick Massachusetts.
- Bruhn, C. M. and Schutz, H. G. (1989) Food Technology 43(7): 93-97.
- Dodd, N. J. F., Lea, J. S. and Swallow, A. J. (1988) Nature 334: 387.
- FAO (1981) In Agriculture: Toward 2000, FAO, Rome.
- FAO/IAEA, Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture (1990) In "A Report of the First Research Co-ordination Meeting, Warsaw (Jachranka), Poland, 25-29 June, 1990, Regarding Co-ordinated Research Program on Analytical Detection Methods for Foods(ADMIT)", pp 1-45, Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture, Vienna, Austria.
- Federal Register, 51(75), Friday, April 18, 1986.
- Federal Register, 55(85), Wednesday, May 2, 1990.
- Findlay, D. J. S., Parsons, T. V., and Sene, M. R. (1992) Appl. Radiat. Isot. 43(5): 567-575.

- Fujita, A. and Mamuro, T. (1969) Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka 10: 5-8.
- Furuta, J., Hiraoka, E., Okamoto, S., Fujishiro, M., Kanazawa, T., Ohnishi, T., Tsujii, Y. and Azuma, T. (1970) Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka 10: 65-70.
- Goksu-Ogelman, H. Y. and Regulla, D. F. (1989) Nature 340: 23.
- Hall, E. G. (1970) CSIRO Div. Food Res., Circ. No. 9.
- 林 徹 (1986) New Food Industry 28(12): 11-16.
- 林 徹 (1992) 放射線と産業、No. 53, 8-13.
- 林 徹 (1992) 放射線滅菌研究委員会第三回講演会要旨集、pp 23-30, (社) 日本アイソトープ協会.
- Heide, L., Nurnberger, E. and Bogl, K. W. (1990) Radiat. Phys. Chem. 36: 613-619.
- IAEA (1989) In Acceptance, Control of, and Trade in Irradiated Food, Conference Proceedings. Geneva, 12-16, December 1988, pp 135-143, IAEA, Vienna.
- ICRP Publication 30, Part 1. (1979), Annals of the ICRP 2(3/4).
- ICRP Publication 30, Part 2. (1980), Annals of the ICRP 4(3/4).
- Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. (1977) Wholesomeness of irradiated foods. Report of a joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. WHO Technical Report Series, No. 604.
- Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee (1981) Wholesomeness of irradiated foods. Report of a joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. WHO Technical Report Series, No. 659.
- 化学便覧基礎編 (1975) pp 769-770, 日本化学会編、丸善、東京.
- Kampelmacher, E. H. (1989) In "Acceptance, Control of, and Trade in Irradiated Food, Conference Proceedings. Geneva, 12-16 December 1988, IAEA, Vienna, pp 47-61.
- 川島浩二 (1981) 日本食品工業学会誌 28: 52-61.

- 小林和雄 (1982) 放射線と産業、No. 20, 18-22.
- Koch, H. W. and Eisenhower, E. H. (1967) In Radiation Preservation of Foods, pp 87-108. Am. Chem. Soc., Washington, D.C.,
- 小嶋秩夫 (1970) 冷凍、45: 216-219.
- Leboutet, H. and Aucouturier, J. (1985) Radiat. Phys. Chem. 25: 233-242.
- Lewis, S. J. and Corry, J. E. L. (1991) Int. J. Food Microbiol. 12: 257-262.
- McNeill, J., Kakuda, Y. and Findlay, C. (1987) J. Food Sci. 52: 568-570.
- Meier, W., Burgin R. and Frolich, D. (1990) Radiat. Phys. Chem. 35: 332-336.
- Miller, A. and Jensen, P. H. (1987) Appl. Radiat. Isot. 38: 507-512.
- Mishina, A. and Nikuni, Z. (1959) Nature 184: 1867.
- Mitchell, F. G., Guillou, L., and Parsons, R. A. (1972) Univ. Calif. Div. Agric. Sci., Manual No. 43.
- Moral, A., Jimenez-Perez, S. and Garcia-Matamoros, E. (1990) Fleischwirtsch. 70: 232-234.
- Moriarty, T. F., Oduko, J. M. and Spyrou, N. M. (1988) Nature 332: 22.
- Mulder, R. W. A. W., Notermans, S. and Kampelmacher, E. H. (1977) J. Appl. Bacteriol. 42: 179-185.
- National Institute of Radiological Sciences (1986) "Radioactivity survey data in Japan". 77, National Institute of Radiological Sciences, Chiba, Japan.
- Nawar, W. W. and Balboni, J. J. (1970) J. Assoc. Off. Anal. Chem. 53: 726-729.
- Nerkar, D. P. and Bandekar, J. R. (1990) J. Food Safety 10: 175-180.
- 日本貿易月表, 日本関税協会 (1986年12月).

- 日本食品照射研究協議会 (1992) 食品照射、27: 15-18.
- Oduko, J. M. and Spyrou, N. M. (1990) Radiat. Phys. Chem. 36: 603-608.
- Okabe, S., Tsumori, K., Tabata, T., Kawabata, K., Fukuda, K., Ito, R., Nakamura, S., Azuma, T. and Kimura, K. (1962) Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka, 3: 47-53.
- 緒方邦安、井上隆、邨田卓夫 (1957) 園芸学会雑誌、25: 232-236.
- Phillips, G.O. and Baugh, P. (1963) Nature 198: 282-283.
- Pimental, D. (1976) Bull. Entomol. Soc. Am. 22: 20-26.
- Pratt, G. B. and Kneeland, L. E. (1972) Technical-Report 72-55-FL, US Army Natick Laboratories, Natick, Mass..
- Rogers, R. (1964) Activity Induced in Foods by Electron, X-ray and Cobalt-60 Gamma Irradiation. UKAEA-R4601.
- Sadat, T. and Vassenaix, M. (1990) Radiat. Phys. Chem. 36: 661-665.
- 真田順平 (1984) アイソトープ便覧、日本アイソトープ協会編、pp 15-20, 丸善、東京.
- Sanderson, D.C.W., Slater, C. and Cairns, K.J. (1989) Nature 340: 23-24.
- Simic, M. G., Merritt, C. Jr. and Taub, I. A. (1979) In Fatty Acids, Edited by Pryde, E. H. pp 457-477, American Oil Chemists Society.
- 総務庁統計局 (1991) 日本の統計、pp 88.
- Stvenson, M. H., Crone, A. V. J., and Hamilton, J. T. G. (1990) Nature 344: 202-203.
- 鈴木鐵也、安本教傳、林 徹、趙 来光、田島 真 (1988) 食品照射、23: 77-88.
- Swallow, A. J. (1973) In Radiation Chemistry: An Introduction, pp 18-30, Longman, London.
- Uchiyama, S., Kawamura, Y. and Saito, Y. (1990) J. Food Hyg. Soc. Japan 31: 499-507.

- Vajdi, M. and Pereira, N. M. (1973) J. Food Sci. 38: 893-895.
- Wakeford, C. A., Blackburn, R. and Swallow, A. J. (1991) Radiat. Phys. Chem. 38(1): 29-38.
- Watts, D. A., Wolf, S. K. and Brown, W. D. (1978) J. Agric. Food Chem. 26: 210-213.
- WHO Informal Working Group on Foodborne Listeriosis (1988) Rep. WHO/EHE/FOS/88.5, WHO, Geneva.
- WHO Working Group on Health Impact and Control Methods of Irradiated Foods (1988) In Health Impact and Dosimetry of Irradiated Foods. Report of a WHO Working Group on Health Impact and Control Methods of Irradiated Foods. Bundesgesundheitsamtes, Neuherberg, Institut für Strahlenhygiene, ISH-Heft 125, pp 26-32.
- Wolf, S. K., Watts, D. A. and Brown, W. D. (1978) J. Agric. Food Chem. 26: 217-219.
- 余 明順、本田武司 (1988) 防菌防黴 16: 345-351.

謝 辞

本研究をおこなうにあたり、ガスクロマトグラフィーによるH₂ガス、COガスの定量法をはじめ、研究の進め方について種々の指導を賜った大阪府立大学附属研究所堂丸隆祥助教授に深く感謝いたします。また種々の技術的支援や有益な助言を賜った虎谷博一教授、片山直講師に感謝致します。放射化分析および放射能測定については、伊藤憲男氏、溝畑朗助教授、松並忠男教授、恵和子助教授の諸氏の助力を賜りました。電子線照射に関しては福田久衛教授、川端啓介教授をはじめライナック作業グループの方々、とりわけ谷口良一、津久井茂樹の両氏には加速器の運転、照射技術に関して多大な支援を賜りました。

⁶⁰Coガンマ線照射に関しては同研究所の放射線応用研究分野の岡本信一教授を始め教員の方々、材料物性分野の山本孝夫博士、大阪ニュークリアサイエンス協会の方々に多大な援助を賜りました。以上の方々に厚く御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり終始懇切なる御指導とご鞭撻を賜った京都大学食糧科学研究所浅田浩二教授に衷心より感謝の意を表します。また本研究の遂行中、常に暖かく見守り、励ましをいただいた大阪府立大学附属研究所姫野道夫支援教授、小川宏蔵助教授をはじめ有用生体素材分野の方々に深く感謝致します。

本研究の第2章は社団法人日本アイソトープ協会食品照射研究委員会の活動の一環として行われたものであり、同協会に対して謝意を表するとともに、委員長の東京農業大学総合研究所松山晃教授、京都大学食糧科学研究所安本教傳教授をはじめ委員の方がたの有益な助言に深く感謝いたします。とくに農林水産省食品総合研究所の林徹博士の種々の支援に対して感謝の意を表します。また科学技術庁放射線医学総合研究所の内山正史氏には、放射能の摂取による被曝線量の評価に関して多くのご教示をいただきました。併せて深く感謝の意を表します。

最後に本研究を行うきっかけを与えて下さるとともに本研究の遂行中、多大な御援助を賜った元上司の武田篤彦博士に謝意を表します。

論文発表リスト

A. 第2章に関するもの

- a. 古田雅一、片山 直、虎谷博一、武田篤彦 (1988) 黒コショウへの10 MeV電子線照射による誘導放射能についての予備的検討. RADIOISOTOPES 37, 390-393.
- b. 古田雅一、片山 直、虎谷博一、武田篤彦 (1988) コショウへの10 MeV電子線照射による誘導放射能についての予備的検討. 食品照射 23, 93-99.
- c. 古田雅一、片山 直、伊藤憲男、溝畑 朗、松並忠男、虎谷博一、武田篤彦 (1989) コショウへの10 MeV電子線照射による誘導放射能についての予備的検討 - ベータ線の測定 -. 食品照射 24, 9-11.
- d. Masakazu Furuta, Tadashi Katayama, Norio Ito, Akira Mizohata, Hirokazu Toratani and Atsuhiko Takeda (1990) Reevaluation of induced radioactivity in 10 MeV electron-irradiated pepper for public acceptance. Radiat. Phys. Chem. 35, 349-353.
- e. 片山 直、古田雅一、柴田せつ子、伊藤憲男、溝畑 朗、松並忠男、虎谷博一、武田篤彦 (1991) コショウへの10 MeV電子線照射による誘導放射能についての予備的検討 - 液体シンチレーション法によるベータ線の測定 -. 食品照射 26, 23-29.

B. 第3章から第6章に関するもの

- f. Takaaki Dohmaru, Masakazu Furuta, Tadashi Katayama, Hirokazu Toratani and Atsuhiko Takeda (1989) Identification of irradiated pepper with the level of hydrogen gas as a probe. Radiation Research 120, 552-555.
- g. 古田雅一、堂丸隆祥、片山 直、虎谷博一 (1991) 残留ガス分析による放射線照射冷凍食品の検知. 食品照射 26, 59-60.

- h. Masakazu Furuta, Takaaki Dohmaru, Tadashi Katayama, Hirokazu Toratani, Atsuhiko Takeda (1991) Identification of irradiated pepper, frozen meat and poultry using stocked hydrogen or carbon monoxide gas as a probe. in RADIATION RESEARCH, A Twentieth-Century Perspective (Chapman, J. D., Dewey, W. C. and Whitmore, G. F. eds.) Vol. I, Congress Abstracts, P03 23 SP, Academic Press Inc..
- i. Masakazu Furuta, Takaaki Dohmaru, Tadashi Katayama, Hirokazu Toratani and Atsuhiko Takeda (1992) Detection of irradiated frozen meat and poultry using carbon monoxide gas as a probe. J. Agric. Food Chem. 40, 1099-1100.

C. 関連する論文発表

- j. Masakazu Furuta, Yasushi Hosokawa, Shin'ichi Fujita, Yoshio Nagata, Tadashi Katayama, Nobuyuki Shiomi, Hirokazu Toratani and Atsuhiko Takeda (1987) Mutagenicity test of gamma-irradiated humus in a aqueous solution for the safety evaluation of irradiated water. Radiat. Phys. Chem. 30, 17-19.
- k. Yasuaki Maeda, Naoki Goto, Kazuya Iwasaki and Masakazu Furuta (1989) Photochemical reaction of NO₂ with alcohols or with chlorinated ethylenes and the Mutagenicity of the Photochemical Products. Chemistry Express 4, 681-684.
- l. 虎谷博一、片山 直、細川康、藤田慎一、永田良雄、汐見信行、古田雅一、武田篤彦 (1988) 放射線照射による水中溶存有機物の低減化と殺菌効果. 水処理技術 29, 343-349.
- m. 片山 直、古田雅一、藤田慎一、永田良雄、汐見信行、細川康、虎谷博一、武田篤彦 (1991) 上水原水中の窒素成分におよぼす放射線効果. 水処理技術 32, 197-200.

- n. 古田雅一、片山 直、虎谷博一、武田篤彦 (1987) 10 MeV電子線を用いた放射線滅菌. 食品照射 22, 1-3.
- o. 山上充之、大西徳博、古田雅一、三好弘文、中鉢光雄、北尾悌次郎、河田 肇、西田節夫 (1990) 放射線カラーインジケーターとその使用. Chemistry Express 5, 809-812.
- p. Masayuki Yamagami, Tokuhiko Ohnishi, Masakazu Furuta, Hirofumi Miyoshi, Mitsuo Chubachi and Teiji Kitao (1991) Radiation color indicator and its use. in Radtech Asia '91, Radiation Curing Conference, Proceedings pp 534-539.
- q. Masayuki Yamagami, Akira Kawata, Setsuo Nishida, Akira Hanaoka, Tokuhiko Ohnishi, Masakazu Furuta, Hirofumi Miyoshi and Mitsuo Chubachi (1992) RADIATION INDICATOR INK 1. PHOTOGRAPHIC INK J. Photopolym. Sci. Tech. 5, 309-314.
- r. Toru Hayashi, Setsuko Todoriki, Hironobu Takizawa and Masakazu Furuta (1992) Comparison of the cellulose triacetate (CTA) dosimeter and radiochromic film (RCF) for evaluating the bactericidal effects of gamma-rays and electron beams. Radiat. Phys. Chem. 40, 593-595.